



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

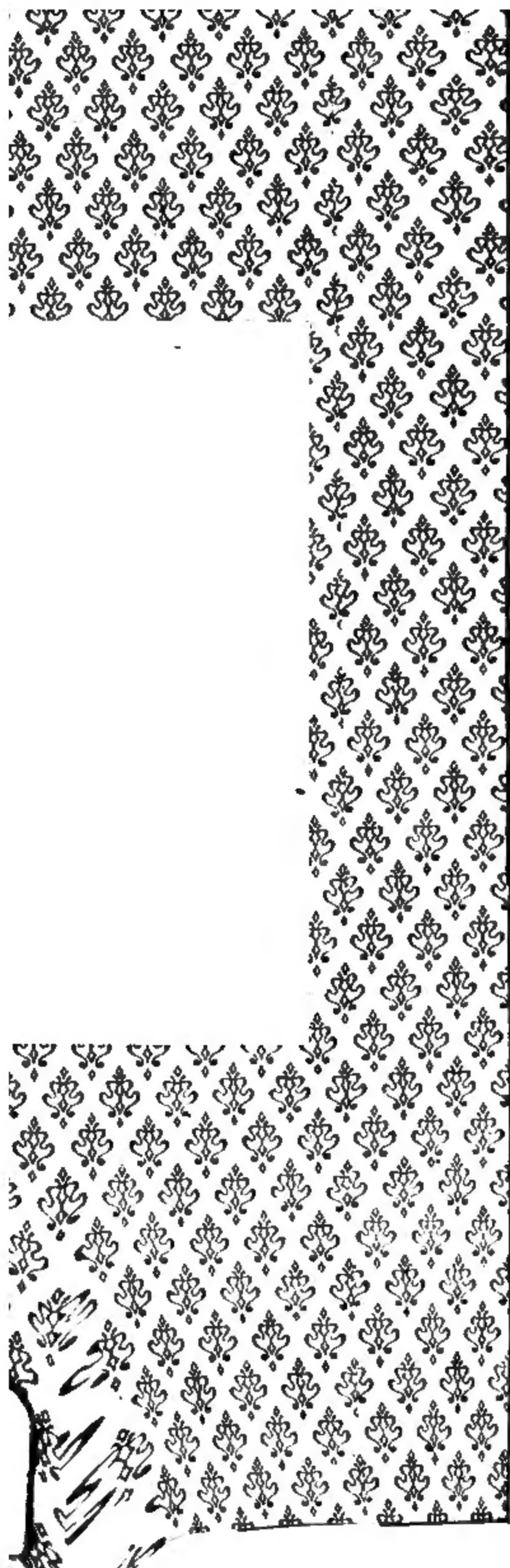
Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

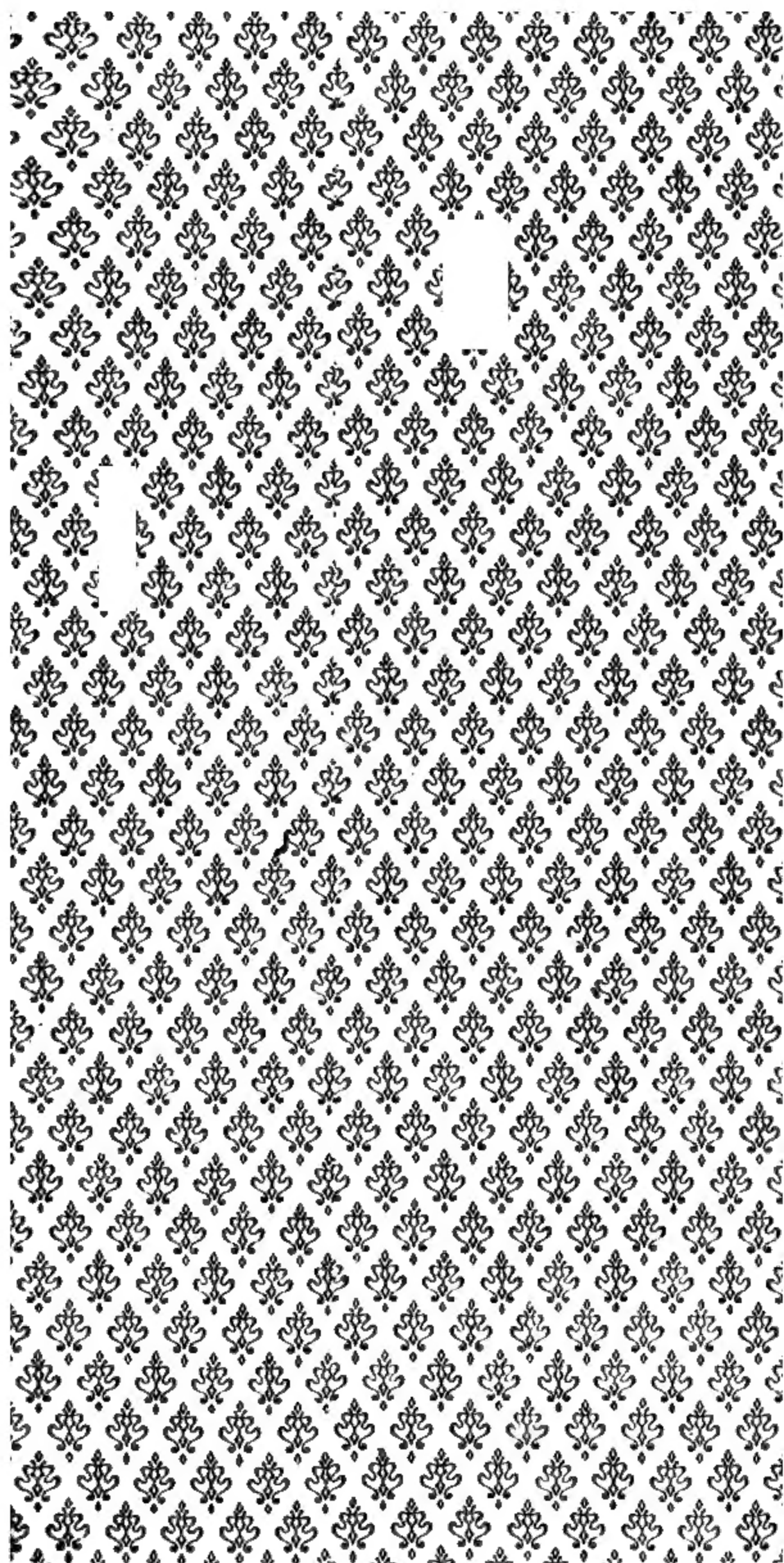
Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

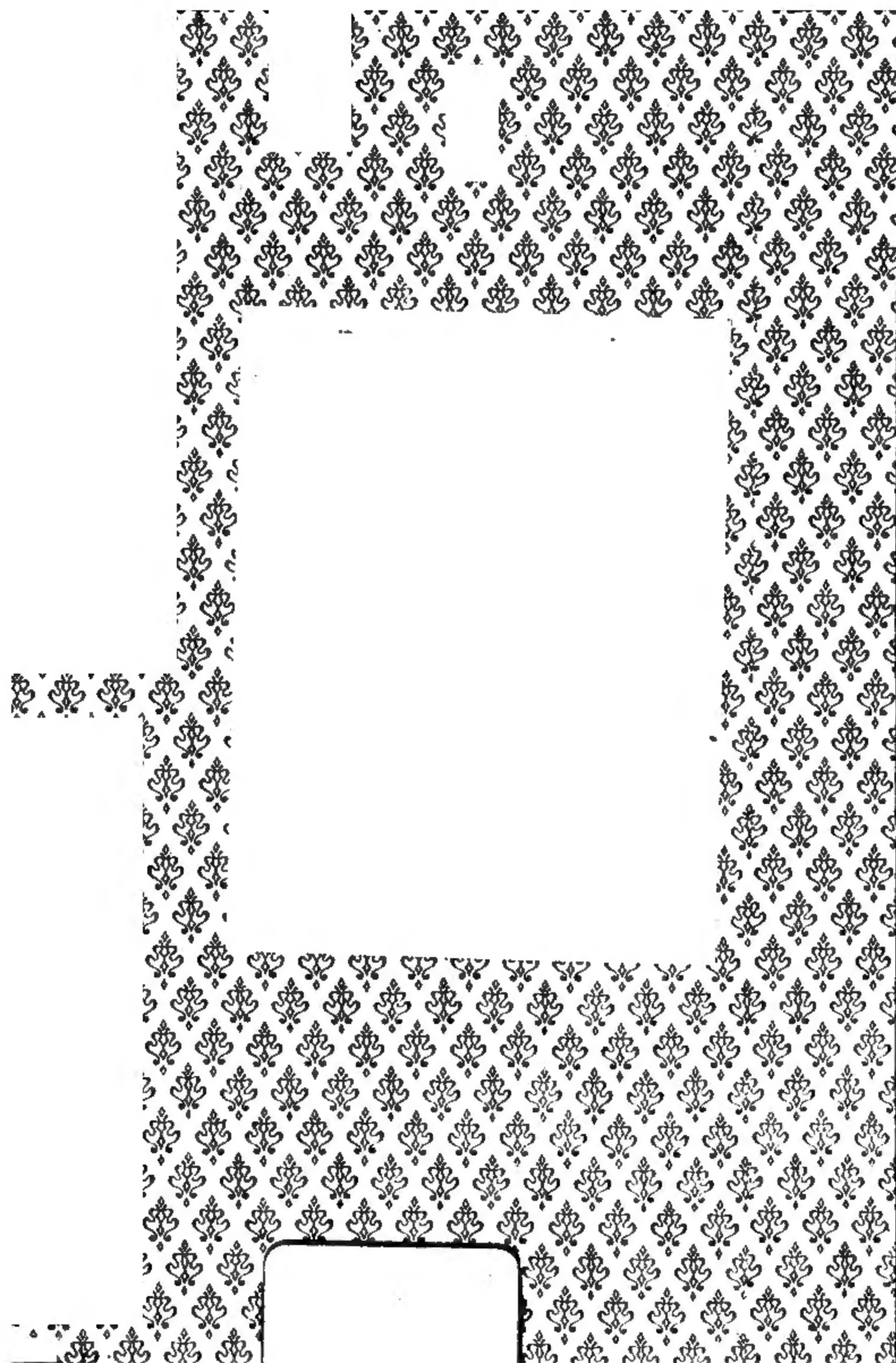
- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

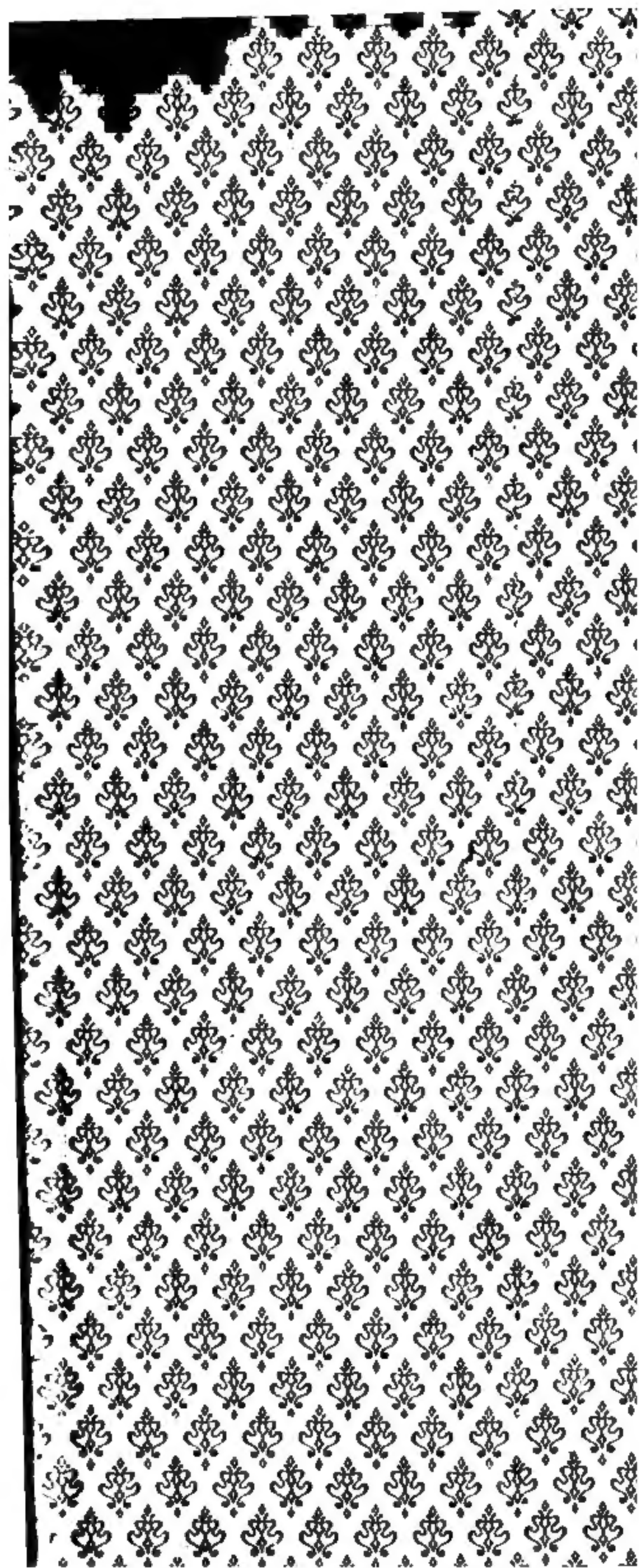
Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.









Chem. Co.

TP

1

J27

Land. Tiffin

JAHRES-BERICHT
ÜBER DIE LEISTUNGEN
DER
CHEMISCHEN TECHNOLOGIE

mit besonderer Berücksichtigung der
Elektrochemie und Gewerbestatistik

für das Jahr
1904.

L. Jahrgang oder Neue Folge XXXV. Jahrgang.

Bearbeitet von

Dr. Ferdinand Fischer

Professor an der Universität in Göttingen.

(Jahrgang I bis XXV von R. v. Wagner.)

1. Abtheilung: Unorganischer Theil.

Mit 224 Abbildungen.

Mit dem Bildnis Professor Fischers.

Leipzig
Verlag von Otto Wigand
1905.

Alle Rechte vorbehalten.

25 Jahresberichte.

Ein Vierteljahrhundert ernster Arbeit, aber auch reicher Erfolge und gewaltiger Fortschritte haben die chemische Industrie Deutschlands zu der bedeutendsten der ganzen Welt gemacht.

Die Production Deutschlands betrug:

	1800		1903 ¹⁾	
	Menge in 1000 t	Werth Millionen Mark	Menge in 1000 t	Werth Millionen Mark
Steinkohlen	47 002	246	116 638	1005
Braunkohlen	12 160	37	45 820	107
Kainit	137	2	1 557	22
Anderer Kalisalze	258	5	2 074	21
daraus Chlorkalium	84	9	280	34
Roheisen	2 458	146	8 800	471
Zink	100	34	183	74
Blei	86	25	145	33
Kupfer	12	17	31	38
Silber t	134	21	396	29

Die Förderung der Kohlen hat also bedeutend zugenommen, nicht minder hat sich auch die Verwerthung derselben gehoben, besonders durch Gewinnung der Nebenproducte bei der Verkokung, Verbesserung in der Leuchtgasindustrie und allgemeine Einführung von Kraftgas, welches der Industrie billige Maschinenkraft zum Ersatz der Menschenarbeit liefert (vgl. S. 542). Im Hüttenwesen hat nicht allein die Gewinnung der Metalle grosse Fortschritte gemacht, auch die Reinigung derselben (vgl. S. 555) hat überraschende Erfolge gezeitigt.

Die Kaliindustrie Deutschlands steht einzig da. Für die bedeutende Productionsvergrösserung der übrigen Zweige der unorganischen chemischen Industrie fehlen die Angaben; überall ist aber die Ausfuhr über die Einfuhr bedeutend gestiegen (vgl. S. 592).

Das Bleikammervverfahren wird durch das rasch entwickelte Contactverfahren in Frage gestellt, das Leblanc'sche Verfahren ist durch

1) Für 1904 fehlen noch die Angaben.

das Ammoniakverfahren fast ganz verdrängt, welches nunmehr den Wettkampf mit den elektrolytischen Verfahren aufzunehmen hat.

Ganz ausserordentlich sind die Fortschritte der organischen Industrie, besonders der Farbstoffe (bes. Azo-, Anthracen-, Schwefelfarbstoffe, Indigo), ätherischen Oele u. dgl., der Zuckerindustrie (vgl. S. 543), Gährungsgewerbe, künstlichen Seide, Färberei u. dgl., welche sich auch in den Ausfuhrwerthen sehr bemerkbar machen (S. 590).

Alle veröffentlichten Arbeiten und Vorschläge, welche zu dieser gewaltigen Entwicklung führten, wurden in den 25 Bänden Jahresbericht besprochen, je nach der Wichtigkeit ausführlich, mehr oder weniger gekürzt oder auch nur dem Titel nach angegeben. Bei Uebernahme des Jahresberichts im J. 1880 wurde — im Gegensatz zu den früheren Wagner'schen Jahresberichten — ein Autorenregister eingeführt und die Bearbeitung und Anordnung der Referate zweckmässiger eingerichtet. Dass dieses gelungen ist, wird auch von hervorragenden Technologen des Auslandes anerkannt ¹⁾.

Im Jahre 1878 trat das deutsche Reichspatentgesetz in Kraft. Als sich die Patentliteratur lebhafter entwickelte, wurde auch ein Verzeichniss der Patentnummern beigelegt. Wie die Zahl der jährlich besprochenen Patente zugenommen hat, zeigt folgende Zusammenstellung über die Jahresberichte seit 1889:

	Anzahl der Seiten	Abbildungen	Abhandlungen etwa	D. R. P. etwa
1889	1256	216	2200	600
1890	1247	209	2500	830
1891	1240	193	2700	950
1892	1180	227	2700	1050
1893	1272	200	2900	1400
1894	1208	206	2600	1400
1895	1207	226	3000	1400
1896	1244	262	2670	1150
1897	1222	250	2400	1120
1898	1280	202	2900	1000
1899	1249	281	2700	1100
1900	1232	336	2900	1600
1901	1265	289	2600	1650
1902	1218	273	2800	1650
1903	1246	257	2600	1500

1) Die Red. d. Zeitsch. d. Vereins deutscher Ingenieure 1884, 817 schreibt z. B. über den Jahresbericht für 1883: „Gegenüber dem Reichthum seines Inhaltes glauben wir uns auf die Meldung seines Erscheinens beschränken und zugleich zum Lobe der heimischen Literatur erwähnen zu sollen, dass der Herausgeber des Journals der englischen Gesellschaft für chemische Industrie (J. Soc. Chem. Ind.), Watson Smith, es kürzlich bei einer Versammlung dieser Gesellschaft als das Ziel seines Ehrgeizes und seiner Wünsche hinstellte, sein Journal dem Fischer'schen Jahresbericht entsprechend zu gestalten.“ — Vgl. auch De Indische Mercur 1903, 292; Rev. génér. chim. pure et appl. 1904, 330.

Vor etwa 20 Jahren wurde die Dynamomaschine in die chemische Industrie eingeführt¹⁾. Wegen der mannigfaltigen Anwendungsfähigkeit der Elektrizität wurde nun auch über diese jährlich berichtet, so dass die letzten 23 Bände auch die Entwicklung der technischen Elektrochemie enthalten.

Da seit einigen Jahren die chemische Industrie die Herstellung künstlicher organischer Arzneimittel und Riechstoffe in umfassender Weise aufgenommen hat, so musste auch über diese (im 2. Band) eingehend berichtet werden.

Seit wenigen Jahren wird versucht auch technische Verfahren physikalisch-chemisch zu erklären, ja es gibt einzelne Vertreter dieser jungen Wissenschaft, welche die chemische Technologie gern durch die physikalische Chemie verdrängen möchten. Thatsächlich gehört die physikalische Chemie genau so wie die unorganische und organische Chemie lediglich zu den Vorkenntnissen der chemischen Technologie, deren Fortschritte jeder Technologe berücksichtigen muss. Dementsprechend wurde im Jahresbericht auch über die bezüglichen Arbeiten berichtet. Dabei musste wiederholt hervorgehoben werden, dass es unzulässig ist, Laboratoriumversuche unmittelbar auf technische Vorgänge (z. B. Hochofen, Generator) zu übertragen (vgl. S. 79 d. B. u. J. 1903, 117).

Vor 5 Jahren wurde der Jahresbericht auf Wunsch besonders der Hüttenchemiker und der unorganischen Industrie in 2 Bände getheilt. Selbstverständlich ist eine strenge Trennung der Technologie unmöglich; besonders mussten sämtliche Brennstoffe und Sprengstoffe in den 1. Band genommen werden.

Es ist wünschenswerth, wenn der Umfang eines Jahresberichtes gleich bleibt. Wie obige Zusammenstellung zeigt, ist dieses erreicht. Das ist natürlich nur dadurch möglich, dass man vor der Bearbeitung das gesamte Material übersieht, um von vorn herein zu wissen, wie viel Raum den einzelnen Abschnitten gegeben werden kann.

Ausserordentlich wichtig für einen technologischen Jahresbericht ist, dass er rasch erscheint. Thatsächlich ist der Jahresbericht fast immer schon im April oder anfangs Mai des nächsten Jahres erschienen²⁾.

1) Vgl. J. 1882, 1170; 1883, 1297; 1884, 1317.

2) Dies wird allgemein allgemein anerkannt, z. B.:

Der Fischer'sche Jahresbericht zeichnet sich vor allen anderen durch sein schnelles Erscheinen bald nach Schluss des Berichtsjahres aus; das ist eine Leistung, die für den Herausgeber wie für den Verlag stets von Neuem rühmend hervorgehoben zu werden verdient, und die für den Werth der grossen Arbeit ganz besonders schwer ins Gewicht fällt. Unter der Schnelligkeit des Erscheinens hat der Inhalt des Fischer'schen Jahresberichtes noch nie gelitten; er orientirt stets vollständig über alle Neuheiten der chemischen Technologie. So wird er sich stets seinen Freundeskreis erhalten und erweitern. (Chem. Zft. 1905.)

Der uns allen vertraute Jahresbericht, der in seiner Eigenart so wohl bekannt ist, dass ein besonderes Eingehen auf denselben vollkommen überflüssig

Das ist nur möglich, wenn einer allein die Arbeit ausführt! Je mehr Mitarbeiter, um so unpünktlicher erscheint erfahrungsmässig ein Jahresbericht!

So habe ich denn allein in den 25 Jahresberichten auf rd. 2000 Druckbogen über annähernd 70 000 Arbeiten und Patente berichtet; nur für Inhalt, Register und Correcturen hatte ich meist eine Hilfskraft (in letzter Zeit meine Frau). Wer solche Arbeit kennt, wird nicht zu scharf kritisiren.

Göttingen, Februar 1905.

Ferd. Fischer.

erscheint, fährt fort, mit grosser Pünktlichkeit sich einzustellen. (Chem. Ind. 1903, 220.)

Fischer's Jahresberichte zeichnen sich durch ihre Vollständigkeit und Vielseitigkeit, durch ihr rasches Erscheinen und durch ihre gediegene, wenn auch oft sehr gedrängte Bearbeitung der umfangreichen Literatur aus. — Fischer's Jahresberichte sind thatsächlich nicht nur Nachschlagewerke von überragendem Werthe, sondern auch orientirende Führer auf dem chemisch-technologischen Gebiete. (Oesterr. Bergh. 1898, 494; 1903, 278.)

Auch in diesem Jahre zeichnet sich das Werk durch die längst bekannte Gründlichkeit und Vollständigkeit wiederum in alter Weise aus; ganz besonders zu loben ist die Raschheit des Erscheinens. (Deutsch. Zucker. 1903, 546.)

Inhalt.

I. Gruppe.

Holz, Torf, Kohle, Koks.

(Seite 5 bis 120.)

(* bedeutet mit Abbildungen.)

Holz, Torf, Kohle, Koks 5; O. Haltenhoff und H. M. Hansen: Torfpressen 5; E. Helbing: Herstellung von Torfbriketts 5; K. Lewicki: Presstorf 5; Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning: Entwässerung von Torf auf elektroosmotischem Wege 5; Möller & Pfeiffer: Entwässern feuchter Stoffe durch gleichzeitige Anwendung von Elektrosmose und Pressung 5; Johnson & Phillips: Torfbriketts durch Elektrizität 5; F. Fritz: Torfverkohlung 6; C. Melhardt: Bereitung von Torf u. dgl. zum Meilern 6; C. Laurentius: Gasbrenner für Torfverkokungsöfen 6; G. Bamme: Torfkoksherstellung *7; F. Fischer: Torfverkohlung 8; L. C. Wolff: Torfverkohlung 9; M. Glasenapp: Torfbriketts 9; E. Juon: Holzkohlen im Ural 9; A. Semlitsch: Braunkohlenverkokung im Zsilthale 10; A. Custodis: Erhöhung der Verkokungsfähigkeit von Kohlen, bes. Braunkohlen 11; F. Reimers: Koks briketts aus Braunkohlen 11; Treptow: Das Zwickauer Steinkohlenrevier 11; Der Steinkohlenbergbau bei Saarbrücken 11; A. Iwan: Kohlenvorkommen im Triester Karstgebiete 12; J. Kersten: Das Steinkohlenbecken der belgischen Campine 12; Schulz-Briesen: Vergleich der Flötzhorizonte in Westfalen und der Campine 12; Das Aninaer Steinkohlenwerk in Ungarn 12; W. Dill: Kohlen im asiatischen Russland 12; Ch. de Tillier: Steinkohle in Sibirien 12; Javorowsky: Sibirische Kohlenlager 13; J. Moukovsky: Japans Steinkohlen 13; R. Rieger: Kohlen-gewinnung mit Schrämmmaschinen 13; Kohlenlagerung und Selbstentzündung 13; A. Grittner, Heizwerth der Kohlen Ungarns 13; J. Brame und W. Cowan: Brennwerthbestimmungen 13; J. Cobb: Schmelzbarkeit der Kohlenasche 13; S. W. Parr: Schwefelbestimmung in Kohlen 13; Pennok: Desgl. 14; Sommermeier: Schwefelformen in der Kohle 14; E. Donath und F. Bräunlich: Unterscheidung fossiler Kohlen 14; E. Donath: Entstehung der fossilen Kohlen 14; Drehschmidt: Gaskohlenuntersuchung auf den städtischen Gaswerken in Berlin 14; Maschinenfabrik Buckau: Brikettpressen 14; Anhaltische Kohlenwerke: Desgl.; J. Simons: Desgl. 15; W. von Heidenstam: Desgl.; Skodawerke: Desgl.; W. Schmidt: Desgl.; H. Boye: Desgl.; Werschen-Weissenfelder Braunkohlengesellschaft: Desgl.; J. Brühl: Desgl. 15; F. Reimers: Herstellung von Braunkohlenkoks briketts 15; W. Nene: Braunkohlenbriketts 15; International Fuel Comp.: Kohlenbriketts 15; E. Trainer: Wetterbeständige Briketts 15; G. Charles: Kleinkohlebindemittel 15; A. E. Tucker: Wasserbeständige

- Briketts; L. Jousbascheff: Brikettiren von Brennstoffklein 15; F. Haeming: Schmelzkessel für Brikettierungsmittel 16; E. Donath und M. Asriel: Steinkohlenpechuntersuchung 16; E. J. Constam und R. Rougeot: Untersuchung von Steinkohlenbriketts 16; R. Schorr: Bindemittel für Steinkohlenbriketts 16; Steger: Herstellung kleinstückiger Briketts 16; J. C. Berntrop: Brennstoffherstellung 16; C. Hocke: Anthracitkohlschlamm 16; M. Goffin: Künstliche Kohle aus Fäkalien und Abfallstoffen 17; M. Kettenberger: Brennstoffherstellung 17; D. de Vulitch: Bindemittel zur Verkokung magerer Kohlen 17; H. Koppers; Regenerativ-Koksofen; Derselbe: Koksofen mit senkrechten Heizröhren *17; Derselbe: Liegender Koksofen mit senkrechten Heizröhren *18; F. J. Collin: Luft- und Gaszuführung für liegende Koksofen *18; M. Kuhlemann: Koksofen mit Wandbeheizung *19; J. F. Wilcox: Koksofenbeschicken 20; Meguin & Cp.: Kohlenstampfmaschine 20; Th. v. Bauer: Ent- und Vergasungsöfen 20; A. Kunow: Benzolgewinnung in Kokereien *20; A. Czermak: Inbetriebsetzung einer Unterfeuerungs-Koksofenanlage 22; Koksofengase 22; Kokerei in Amerika 23; Simmersbach: Giessereikoks in Amerika 23; Derselbe: Bewerthung von Hochofen- und Giessereikoks 24; F. Schreiber: Koks zu Giessereizwecken 24. (Statistik 550.)
- Erdöl, Paraffin** 24; Th. Rosenthal: Erdöl in Wietze 24; Hoyer: Erdöl in Deutschland 24; Galizisches Erdöl 25; Die Naphtaproduction 25; R. Nettel: Verunreinigungen im Erdöl 25; E. Raynaud: Erdölfestmachen 26; Ph. Goldstern: Apparat zur fractionirten Destillation von Erdöl *26; Ph. Porges und L. Singer: Apparat zur fractionirten Destillation von rohen Erdölkohlenwasserstoffen *27; C. Daeschner: Destilliren von Petroleum 29; L. Singer: Gewinnung der Paraffine aus Mineralölen 29; N. Zelinsky: Gewinnung von organischen Säuren 30; C. Martini und H. Hüneke: Verfahren zum Fortdrücken von Rohpetroleum 32; Dieselben: Lagerung von brennbaren und explosiblen Flüssigkeiten 32; K. W. Charitschkoff: Trennung der Erdölkohlenwasserstoffe durch Alkohol 32; G. Reale: Umwandlung der Kohlenwasserstoffe des Erdöles in Alkohole und Fettsäuren 32; H. Ihlder: Chemie des Braunkohlentheeres 34; R. Hodurek: Die Destillation der böhmischen Braunkohle; Rosenthal: Schmelereiabwässer 34; Holde: Paraffinkerzen-Untersuchung 35 (Statistik 562.)
- Leuchtgas** 36; W. Bock: Ladevorrichtung für Gasretorten 36; E. Riegel: Desgl.; Ch. Eitle: Retortenlademaschine; Derselbe: Ziehmaschine; W. Fiddes: Lade- und Ausstossvorrichtung 36; Adolphshütte: Wand aus porösen Stoffen für Retortenöfen 36; H. Schimmel: Leuchtgasdarstellung 36; E. Riepe: Leuchtgas erzeugung in schrägliegenden gemauerten Kammern 36; H. Gielis: Stehende Gasretorte 36; Bueb: Desgl. *37; T. Settle und W. A. Padfield: Erzeugung von Leuchtgas in stehenden Retorten *37; N. Humphrys: Desgl.; G. Horn: Ofen mit gemauerter Vergasungskammer *38; P. Busse und R. Steinfeldt: Einbau für schräge Retorten *39; G. Steinicke: Leuchtgas erzeugung; B. Duttonhofer: Desgl.; Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Act.-Ges.: Ausbrennen von Gasretorten mittels Druckluft *39; Pflücke: Wärmesparer für Retortenöfen 40; J. Bär: Steigrohr für Gasretorten; Gebr. Kaempfe: Flüssigkeits-Dichtung für die Steig- und Eintauchrohre der Retortenöfen *40; P. Grossmann: Theer- und Ammoniakwasserablaufkasten nach Drory'schem System 40; P. Plantinga: Auscheiden von Theer aus Gas 41; O. Geidel: Reinigen des Gases von Theer 41; Ch. R. Faber: Horde für Gasreiniger *41; M. Hempel: Deckelabdichtung für Reinigerkasten 41; E. Merz: Horde für Gasreiniger *41; Capitaine & Cp.: Gaswascher *42; E. W. Hopkins: Colonnenwäscher *42; F. Burgemeister: Gaswascher 43; Derselbe: Einrichtung zur Zuführung von Dampf in Rohgase 43; F. Backeljau: Gasreinigungsapparat *43; Compagnie pour la fabrication des compteurs et matériel d'usines à gas: Gaswascher 43; O. N. Guldin: Desgl.; Berlin-Anhaltische Maschinenbau-

Act.-Ges.: Abblasen der Luft aus Gasreinigern 43; **J. Pintsch:** Sicherheitseinrichtung *44; **E. Burschell:** Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Gasen 44; **Ch. F. Maybluh:** Entschwefelung gebrauchter Gasreinigungsmasse 44; **W. Feld:** Eisencyanverbindungen 45; **Derselbe:** Cyangewinnung; **Derselbe:** Cyanauswaschung 45; **Körting:** Cyangewinnung im Gaswerk Hannover 49; **Keppler:** Naphtalin- und Cyanwäscherbetrieb im Gaswerk Darmstadt 50; **Bärenfänger:** Gasreinigung in der Kölner Gasanstalt 52; **M. Stoecker:** Carbonylferrocyanisen in Reinigungsmassen 52; **L. Greville:** Entfernen des Schwefelkohlenstoffs aus Leuchtgas 52; **O. W. Dougan:** Desgl.; **E. Blas:** Abdestilliren der Steinkohle durch hochoerhitztes Gas 53; **H. Croissant:** Autocarburatation von Wassergas 53; **Kobert:** Desgl. 53; **H. Croissant:** Einführung von Wassergas in die Retorten 54; **E. Drory:** Die Autocarburatation auf dem Gaswerke Mariendorf 56; **A. Albrecht:** Einleiten von Wassergas in die gasenden Kohlengasretorten; **Leuchtgas-Wassergas** 57; **W. Niermeijer:** Desgl. 58; **G. W. Mc. Kee:** Benzolcarburirtes Wassergas 59; **W. H. Birchmore:** Zersetzung der Kohlenwasserstoffe beim Erhitzen 59; **H. Blau:** Flüssiges Leuchtgas *59; **H. Feldermann:** Carburirvorrichtung *62; **Gebr. Michel:** Desgl.; **Antonioli & Cp.:** Desgl.; **E. Y. Comstock:** Carburirverfahren 62; **C. Sonntag:** Luftkohlenwasserstoffgemisch 62; **Inderau & Cp.:** Luftgaserzeugungsanlage 62; **H. Marshall:** Carburirvorrichtung 63; **W. Thiem:** Luftgasapparate 63; **W. Thiem und M. Töwe:** Desgl.; **Dieselben:** Carburirvorrichtung *63; **Dieselben:** Luftgasherstellung *63; **Aerogengasgesellschaft:** Carburiranlagen 64; **F. Paul:** Desgl.; **F. H. Macpherson:** Vorrichtung zum Regeln der Gaszufuhr; **P. von der Made:** Carburirung von Luft 64; **Colborn:** Gasapparat 64; **Rather Dampfkeesselfabrik:** Vorrichtung zum Anzünden des Heizgases 64; **Stern:** Aerogengas; **K. Stommel:** Corrosion der Gasuhren 64; **A. Albrecht:** Desgl. 65; **R. Wittek:** Leuchtgas 65.

Wassergas 65; **E. F. H. Clauss:** Wassergaserzeugung 65; **Watergas Maatschappij-System Dr. Kramers en Aarts:** Desgl. 65 und 66; **Société anonyme internationale du Gaz d'eau brevets Strache:** Vorrichtung zum Anzeigen der Druckunterschiede *66; **L. Payens und F. Neumann:** Wassergaserzeugung 66; **F. Neumann:** Doppelgaserzeuger 66; **L. Guénot:** Wassergaserzeuger 67; **C. H. Schill und H. G. Hills:** Desgl. 67; **Maschinenbauanstalt Humboldt:** Wassergasherstellung *67 und 68; **H. Croissant:** Wassergasanlage 71; **M. Placidi und O. Kettner:** Theorie des Wassergasverfahrens 71; **H. Strache:** Wassergas für Beleuchtung *71.

Mischgas, Generatorgas 73; **L. Inchauspé:** Vorrichtung zum Schlackenabstossen *73; **L. Boudreaux:** Entschlacken der Schachtwände bei Gaserzeugern 74; **F. Lippert:** Füllschacht für Gaserzeuger 74; **A. Ronay:** Beschickung von Gaserzeugern 74; **J. Schlör:** Heizgasherstellung 74; **Ch. Whitefield:** Herstellung von Generator- und Wassergas 74; **Derselbe:** Gasanlage 74; **F. Jahns:** Erzeugung von theerarmen Generatorgasen 75; **L. Bontillier:** Gaserzeuger 75; **J. Pintsch:** Sauggaserzeuger; **Gasmotoren-Fabrik Deutz:** Sauggasgenerator 75; **Scheben & Krudewig:** Sauggaserzeuger 75; **F. Banke und C. Fuchs:** Druckausgleich bei Sauggasgeneratoren 76; **Dieselben:** Gaszuführung 76; **C. Peters:** Sauggaserzeuger 76; **H. Gerdes:** Desgl. 76; **Scheben & Krudewig:** Saug-Generatorgasanlagen *76; **P. Wiedenfeld:** Verdampfer für Gaserzeuger *77; **H. Voigt und H. Schmalhausen:** Dampfentwickler für Gaserzeuger *77; **Société Claudel:** Kraftgas 78; **F. Frank, E. Marckwald und M. Ziegler:** Gewinnung von Generator- oder Wassergas *78; **H. Riché:** Mischgaserzeugung 79; **Schwarz & Cp.:** Sauggasanlagen 79; **F. Schraml:** Mischgaserzeugung 79; **F. Fischer:** Kraftgas 79 und 81; **A. H. Chenier:** Herstellung brennbarer Dämpfe 82; **Ph. Wienand:** Gasherstellung 82; **E. Riepe:** Heiz- und Leuchtgas 83; **F. Pampe:** Desgl. 83; **Derselbe:** Ofen zur Darstellung

- von Leucht- und Heizgas *83; W. Ipatiew: Zersetzung von Alkohol bei hohen Temperaturen und Drucken 84.
- Feuerungen** 84; G. Horn: Vorwärmekanal für Secundärluft bei Gasfeuerungen *84; R. Daelen: Drehglocke zum Umsteuern der Gase an Oefen mit Zugumkehrung 85; A. Kurzwehnart: Regenerativofen *85; Schraml: Gasverluste bei den Siemensöfen 86; Berliner Elektrizitäts-Werke: Dampfkesselfeuerungen 87; H. Vogel: Dampfkesselanlagen-Untersuchung 87; H. Gabelmann: Verfeuern von Staubkohle, Kohlenklein und ähnlichem Brennstoff 87; Chaboche: Kohlenwasserstoffbrenner; F. Förster: Brenner; L. Rosenthal: Verdampfer; F. Dow: Desgl.; Equitable Auto-Truck Power and Burner Co.; A. Rispler: Heizung mit Theerölen 87; E. Pollacsek: Entschwefelung der Rauchgase 87; Rietschel: Sicherheitsmaassregeln bei Heizungsanlagen 88; W. Mehl: Petroleumheizöfen 88.
- Acetylen** 88; J. Bartlett: Ventil für Acetylenentwickler *88; J. Guéry: Acetylenentwickler *88; A. C. Tessier: Acetylenentwickler 89; J. Ledrou: Wasserzuflussregler 89; H. W. Webb: Desgl.; Toye & Cp.: Desgl.; K. Schmitt: Desgl.; L. Montel: Acetylenherzeuger 89; Keller & Knappich: Acetylenentwickler *; J. B. Michiels: Desgl. *; J. Weeks: Desgl. 89; D. Daniel: Desgl. 90; J. Suckert: Desgl.; Klemm & Nowak: Desgl.; Martin & Cp.: Desgl. *90; J. Suckert: Acetylentischlampe *90; L. Mathieu: Acetylenlampe; E. v. Szalay: Acetylenlaterne für Strassenbeleuchtung *; Ch. Hennings: Desgl. 90; J. Kuljis: Tragbarer Acetylenentwickler 91; E. Schneider: Gasgemisch-Herstellung 91; G. Keppeler: Acetylenreinigung 91.
- Beleuchtung** 91; A. W. Ewest: Dochteherstellung 91; R. Esché: Schwer verbrennliche Dochte 91; W. Bunte: Unverbrennbarer Docht 91; A. Martini: Zündpillen 92; A. Rosenberg: Desgl.; T. Terrel: Glühkörperherstellung 92; R. D'Heureuse: Glühkörper 92; J. Janz: Desgl.; S. Saubermann: Glühkörper aus Asbest; C. Weiblen: Glühstrumpfherstellung; J. Janz: Formen und Härten von Glühstrümpfen 92; R. Langhans: Schlauchgewirke für Glühstrümpfe 93; R. Hundhausen: Formen von Glühstrümpfen 93; A. H. Chenier: Herstellung des Glühkörperkopfes 93; H. Wolf und H. Mittmann: Abbrennen von Glühkörpern 94; J. T. Robin: Glühstrümpfe; Derselbe: Glühstrumpfhalter 94; Deutsche Gasglühlicht-Actiengesellschaft: Vorrichtung zum Falten des Kopfes von Glühstrümpfen; Heimschutz: Glühstrumpfhalter; Welsbach incandescent gas light company limited: Glühstrümpfe; G. Mücke: Abbrennen von Glühstrümpfen 94; J. Werthen: Brauchbarmachung fehlerhafter Gas-Glühkörper 94; H. Bunte: Leuchtsalze und Beleuchtungskörper 95; P. Baumert: Spiritusglühlichtbrenner *95; J. Delamotte: Spiritusglühlicht *95; Schuster & Baer: Spiritusglühlichtbrenner 96; K. Zehnpfund: Desgl.; J. Meyer: Desgl.; Verdier: Desgl.; F. H. Aschner: Desgl.; C. E. Baron: Desgl.; E. Henniges: Desgl.; G. Heurteaux: Desgl.; E. Michel: Desgl.; A. Farkas: Verkehrt brennende Glühlichtdampflampe 96; A. Schapiro: Erdölglühlichtbrenner *96; Hurwitz & Cp.: Blaubrenner *96; J. Swoboda: Petroleumglühlichtbrenner 97; D. J. Serbanesco: Desgl.; A. Poeffel: Desgl.; J. Grunsfeld: Desgl.; L. Fellberg: Desgl.; American Electrical Novelty: Desgl.; G. Popescu: Desgl.; Washington-Licht-Gesellschaft: Desgl.; B. Grill: Desgl.; W. S. Proskey: Desgl.; J. Pelous: Desgl.; P. Sachsenberg: Gaszünder mit Zündpille 97; J. Rothstein: Elektrischer Gaszünder 97; Z. Lauridsen: Desgl.; J. Ebert: Desgl.; A. L. Lind: Desgl.; H. Bergner: Elektrischer Gasfernzünder; Multiplex: Desgl.; R. Baer: Desgl.; J. Keith: Desgl.; Goliasch & Cp.: Zünd- und Löschvorrichtung für Gaslampen; G. Meyer: Desgl.; E. Wieser: Desgl.; O. Rohde: Desgl.; F. Kuchler: Desgl.; E. Worringen: Desgl.; Bernstein Comp.: Desgl.; A. Friedrichs: Desgl.; J. Goetz: Desgl.; E. A. P. Thiem: Desgl.; Sieverts:

Gasglühlichtbrenner 97; W. Joetze: Desgl.; H. Teichmann: Stossfangvorrichtung für Gasglühlichtbrenner 97; Scott-Snell: Desgl.; M. Küster: Desgl.; Erich & Graetz: Brenner für nach unten brennendes Glühlicht *97; Ahrend & Cp.: Nach abwärts brennende Gasglühlichtlampe; Gesellschaft für hängendes Gasglühlicht: Desgl. 97; A. Bachner: Gasglühlichtlampe *98; Duffek: Desgl.; Denayrouze: Gasglühlichtbrenner *98; Bordier: Desgl.; A.-G. f. Selaubeleuchtung: Druckgasluftgemisch *98; Scott-Snell: Glühlicht mit Pressluft 99; Pictet: Glühlicht mit Sauerstoff *99; A. Fröhlich: Keithlicht; Bauke und Fuchs: Steife Flammen *100; Mewes: Wasserstoffglühlicht; Riemann u. A.: Acetylenbrenner; Barth: Acetylenebeleuchtung; Schilling: Schulbeleuchtung; Winkler: Gasglühlichtbrenner; Claire Deville: Heizwerth und Leuchtkraft des Gasglühlichtes. — Elektrische Beleuchtung: Siemens & Halske: Glühfäden für Vacuumlampen 104; Dieselben: Metallglühfäden *105; Gülcher: Iridiumfäden; Heil: Osmiumfäden; A. Just: Wolfram- und Molybdäanfäden 106; A. Lang: Osmiumglühlampen; Deutsche Gasglühlicht-Actiengesellschaft: Osmiumglühbirne; E. Sander: Glühlicht; Voelker: Carbidfäden *107; Sander: Leitzkörper; H. Remané: Kohlenfadenglühlampen; Rignon: Bogenlampe; Deutsche Gesellschaft für Bremerlicht: Bogenlichtkohle 108; Union Elektrizitätsgesellschaft: Bogenlichtelektrode; Hopfeld: Effectkohlen; Conradty: Bogenlichtelektrode; Lilienfeld: Bogenlichtkohlen; Peters: Bogenlampen; Steinmetz: Magnetitbogenlampe; Siemens & Cp.: Dampfampe *109; Moore Electrical Comp.: Dampfampe; Heräus: Vacuumquecksilberlampe; Wikander: Beleuchtungsanlagen; H. Pawek: Quecksilberbogenlampe *112; Heräus: Desgl. 113; Bastian: Quecksilberdampfampe 114; Gaisberg: Nernstlampe; Baily: Osmiumlampe 116; Wagnmüller: Bremerlicht; Vogel: Stromkosten 117; Wedding: Beleuchtungstechnik.

Zündmittel. Chemische Fabrik Griesheim: Zündmasse 119; Mynett: Sicherheitszündhölzer; Kassner und Jettel: Zündhölzer.

II. Gruppe.

Metallgewinnung.

(Seite 121 bis 286).

Eisen 121; Untersuchungsverfahren: E. Juon: Probenehmen in metallurgischen Betrieben 121; L. de Koninck: Oxydation der Eisenoxydulsalze 121; G. v. Knorre: Bestimmung von Eisen; G. Lunge: Bestimmung von Eisen; Dupré: Desgl.; A. Skrabal: Desgl.; Kühling: Desgl.; H. C. Boynton: Colorimetrische Bestimmung des Kohlenstoffs im Stahl 121; G. Auchy: Desgl.; A. Müller: Bestimmung von Kohlenstoff und Schwefel in Eisen und Stahl *121; L. Dufty: Desgl. 122; H. B. Pulsifer: Bestimmung des Schwefels im Eisen 122; L. Fricke: Bestimmung von Schwefel im Roheisen 122; S. Knight: Desgl. 123; J. Thill: Bestimmung des Siliciums im Eisen 123; Haas: Lösung hochprocentigen Ferrosiliciums 123; E. Jaboulay: Untersuchung von Ferrochrom 123; Derselbe: Bestimmung von Chrom im Stahl 123; E. Kucklin: Wolframbestimmung im Stahl 123; B. Glasmann: Oxydimetrische Bestimmung von Chrom und Eisen nebeneinander 124; P. Jannasch: Bestimmung von Mangan 124; H. Lüder: Desgl. 124; H. Walters: Bestimmung des Mangans in Eisen und Stahl 124; J. Köster: Elektrolytische Bestimmung von Mangan 125; Cruser: Bestimmung von Molybdän im Molybdänstahl 125; H. Braune: Stickstoffbestimmung in Eisen und Stahl 125; A. Ohnstein: Kugeldruckprüfung 125; E. Munker: Gase im Roheisen 125; O. Leyde: Einheitliche Grund-

sätze für die Prüfung von Gusseisen 126; Derselbe: Festigkeit und Structur des Gusseisens 130; Verein deutscher Eisengiessereien: Vorschriften für die Lieferung von Gusseisen 130; Reusch: Desgl. 131. — Eisengewinnung 132; M. Krahmann: Eisenerzbergbau an der Lahn 132; G. Henriksen: Die Eisenerzlagerstätten in Sydvaranger; Eisenerzvorkommen in Galicien; A. Wencelius: Eisen- und Manganerzgruben in der Schweiz; R. Canaval: Eisensteinvorkommen zu Kohlbach an der Stubalpe 132; A. Weiskopf: Brikettirung von Eisenerzen 132; R. Mewes: Brikettiren von Kiesabbränden 132; W. Huffelmann: Brikettiren von feinkörnigem Eisenerz 132; Gröndal: Eisenerzbrikett in Schweden 133; H. Louis: Die Brikettirung von Eisenerzen und deren Verhüttung 133; K. Schneider: Gichteinrichtung für Hochöfen 135; A. Nath: Beschickungseinrichtung für Hochöfen 135; Bleichert & Cp.: Gichtaufzug 135; J. Gayley: Anlage zum Speisen metallurgischer Oefen 135; E. P. Davis: Röhrenwinderhitzer 135; Th. Morrison: Essenventil für Winderhitzer 135; P. Dunker: Gegossene Windform mit Kühlwasserraum 136; E. Bertrand und E. Vorbach: Einrichtung zum Regeln des Düsenquerschnittes bei Hochöfen 136; F. W. Lührmann: Einrichtung zum Regeln des Düsenquerschnittes bei Windleitungen 136; A. v. Kerpely: Vorrichtung zur Regelung der ausfliessenden Roheisenmenge bei Hochöfen 136; F. Firmstone: Feuerfeste Steine im Hochofen 137; Ludwig: Einwirkung der Schlacke auf feuerfeste Steine 137; Osann: Desgl.; R. M. Daelen: Die directe Erzeugung von Flusseisen aus Erzen 138; A. Ronay: Verfahren vollfähige Kohlen- und Erzbriketts durch einen mit Luftschlüssen versehenen Kanalofen zu führen 138; A. Simmersbach: Directe Eisenerzeugung *138; J. Leinberger: Verfahren zur directen Erzeugung von schmiedbarem Eisen und Stahl 140; H. A. Jones: Hochofen mit Retorten zum Einbringen von Eisenschlamm 140; D. Baker: Hochofenbegichtung und ihr Einfluss auf Ofengang und Ofenprofil 140; Derselbe: Fortschritte der mechanischen Hochofenbegichtung; A. Weiskopf: Feinerze als Ursache von Hochofenstörungen 140; Tholander: Schwedische Holzkohlenhochöfen 140; E. Lamoureux: Gesichtspunkte beim Bau moderner Hochöfen 140; R. Kunz: Amerikanische Hochöfen mit hoher Erzeugung 140; O. Simmersbach: Die Verhüttung feiner Mesabierze in den amerikanischen Hochöfen 141; O. Laudig: Mesabierze 142; Hörder Bergwerks- und Hüttenverein: Verfahren zum Durchschmelzen von Eisenmassen 142; J. Hörhager: Titanhaltiges Holzkohlenroheisen von Turrach 142; J. Gayley: Die Verwendung von trockenem Gebläsewind im Hochofenbetrieb 147; A. Hoffmann: Die Ausnutzung ungereinigter Hochofengichtgase 147; K. Gruber: Hochofengas als alleinige Betriebskraftquelle eines modernen Hüttenwerkes 147; C. Bolin: Cyanverbindungen im Rausch der Hochöfen 147; C. Sjöstedt: Cyanbildung beim Hochofenprocess 148; Mathesius: Verwerthung der Hochofenschlacken 149; R. Schöffel: Granulirung der Hochofenschlacke 152. — Elektrische Verfahren 152; Syndicat de l'acier Gérard: Verfahren zur Darstellung der Metalle der Eisengruppe im elektrischen Ofen *152; Siemens & Halske: Gewinnung von Eisen und Nickel 152; Ch. A. Keller: Elektrischer Schachtofen *155; Société électro-metallurgique Française: Verfahren des Windfrischens mit Zuhilfenahme des elektrischen Stromes *156; G. Gin: Elektrischer Ofen zum Frischen von Roheisen *157; Derselbe: Herstellung von Ferrophosphor aus Kalkphosphat 159; W. Schmidhammer: Die elektrische Eisen- und Stahlerzeugung 159; Der Ofen von Girod *160; H. Goldschmidt: Das Verfahren zum Schmelzen von Eisenerzen von Ruthenburg 160; F. Perkins: Kjellins elektrischer Ofen in Gysinge, Schweden 160; H. Becker: Das Héroult'sche Verfahren zur Herstellung von Stahl 162; P. Héroult: Herstellung von Stahl 162; A. Neuburger: Herstellung von Eisen und Stahl auf elektrischem Wege 162; B. Neumann: Die elektrothermische Eisenerzeugung und das jetzige hütten-

männische Verfahren 163; C. F. Burgess und C. Hambuechen: Herstellung von elektrolytischem Eisen 166; A. Skrabal: Elektrolyteisen 166; Roberts Austen: Desgl. 168; H. Zerener: Elektrolytisches Schmelzen, Löthen und Schweissen von Metallen 168. — Eisengiesserei 168; A. Zenzes: Cupolofen 168; H. Krumvei: Schmelzofen *168; Hessen-Nassauischer Hüttenverein: Cupolofen mit Vorrichtung zum Kühlen der Abgase *169; Actiengesellschaft der Dillinger Hüttenwerke: Verstärkung des Mauerwerks von Schachtöfen *169; G. Ostermann: Schutzvorrichtung gegen Verbrennen für Tiegel *170; W. Lynes: Vorrichtung zum Ableiten schädlicher Dämpfe und Gase 170; A. Sauveur: Herstellung dichter Gussstücke *170; Benrather Maschinenfabrik: Vorrichtung zum Giessen von Rohmetallen 170; H. Harmet: Vorrichtung zur Herstellung dichter Stahlgussblöcke 171; Thyssen & Cp.: Verfahren zum Freilegen und Ausfüllen der Lunker in gegossenen Stahlblöcken 171; B. Aschheim: Verfahren zum Giessen von Stahlgussgegenständen; Riemer: Verfahren zur Herstellung dichter Stahlblöcke 171; Moldenke: Metallurgie des Gusseisens 172; J. Gayley: Der Einfluss gasförmiger Producte auf Roheisen 172; A. Outerbridge: Guss-eisen 172; O. Leyde: Angewandte Chemie im Giessereibetriebe 172; O. Wedemeyer: Verwendung von Manganerzen als Entschwefelungsmittel beim Schmelzen von Gusseisen 172; Sulzer-Grossmann und F. Meyer: Die Wirkung des Kalkzuschlags im Cupolofen 173. — Herdfrischen 174; V. Defays: Flammofen zur Erzeugung von Stahl *174; P. Harden und J. Jonsson: Regenerativofen *175; J. d'Agimont: Kühlen der Verbrennungsluft in Martinöfen 176; Th. Lanser: Entfernen der Schlacke beim Herdofenschmelzen *176; C. W. Tideströms: Die Martinöfen der Carnegie Steel Co. bei Duquesne 177; B. Hantke: Ununterbrochener Stahlschmelzprocess im feststehenden Martinofen 179; O. Massenez: Darstellung von chromarmem Flusseisen und Flussstahl im Flammofen aus chromreichem Roheisen 180; R. M. Daelen: Die Erzeugung von Flusseisen im Herdofen 181; O. Falkman: Untersuchung über das Verhalten von Kohlenstoff, Chrom, Mangan, Phosphor und Schwefel im Martinofen 186; O. Wedemeyer: Eisenabbrand im Flammofen 188; A. Mc. William und W. A. Hatfield: Saures Martinverfahren 189. — Bessemervverfahren 190; G. C. Carson: Behandlung geschmolzener Metalle; H. Johnson: Bessemerofen; H. Braune: Raapke's Bessemerbirne 190; C. Rott: Kleinbessemerie 191; E. Brühl: Entgasen von schmelzflüssigen Metallen durch Zusatz von Titan 191; Ch. W. Burton: Das Kohlen von flüssigem Eisen 192; R. Dietrich: Die Kohlung von Flusseisen und Stahl 192. — Sonstige Verfahren 192; O. Goldstein: Stahlerzeugung ohne Verwendung von Alteisen und Erz 192; R. M. Daelen: Desgl.; P. Eyermann: Desgl.; C. Otto: Directe Stahlerzeugung unter hohem Gebläsedruck; E. B. Clarke, H. Binney und F. Meffert: Herstellung von Tiegelstahl 192; H. F. Schotola: Doppeltiegel-schmelzofen mit Vorwärmung der Verbrennungsluft *193; E. Engels: Oberflächenkohlung von Eisen und Stahl mittels Carbiden 194; J. A. Hunter: Glühfrischen mit Hilfe einer in der Hitze Sauerstoff entwickelnden Säuremischung 194; M. Münter: Temperofen *194; W. Holzer und W. F. L. Frith: Vorrichtung zur Erhöhung des Proportionalitäts-, Bruch- und Streckgrenze von Stahl 195; W. F. L. Frith: Anlassen und Zähemachen von Stahl, Eisen oder anderen Metallen 195; J. A. Hunter: Temperofen mit von innen oder aussen beheizbarer Arbeitskammer 195; J. v. d. Lippe: Erzeugung von Cementstahl 195; A. de Dion und G. Bouton: Herstellung von Werkstücken aus Stahl 195; G. Weigelin: Glühofen *196; E. v. Ormelingen: Heizofen; F. Dahl: Wärmofen; Th. Stapf: Gasschweis- und Wärmofen; F. Wüst: Roheisen für den Temperprocess; J. O. Arnold und Waterhouse: Der Einfluss von Schwefel und Mangan auf Stahl 196; H. Le Chatelier: Härten von Stahl 198; C. Bach: Festigkeitseigenschaften von Stahlguss 198; Benjamin: Verhalten von Flusseisenblechen 198; H.

- Otto: Flusseisen für den Kesselbau 199; H. Pösendeiner: Die Kleineisenindustrie bei Leoben 199; Bakheis Roozeboom: Theorie der Eisenkohlenstofflegierungen 199; E. Heyn: Desgl. — Eisenlegierungen 199; F. Wittmann: Zusammensetzung der Schlacken bei der Ferromanganerzeugung 199; G. Gin: Ferromangan-Herstellung 200; T. J. Tresidder: Mangan- und kohlenstoffhaltiger Nickelstahl 201; Guillet: Manganstahl 201; Metallographische Untersuchung des Manganstahles 203; Th. Baker: Einfluss von Silicium auf Eisen 203; Th. Naske: Die Formen des Siliciums in Eisen 204; R. Amberg: Darstellung von Ferrosilicium aus Pyrit und Sand 204; P. F. Dujardin: Ferrosilicium 204; Molybdänstahl 205; L. Guillet: Vanadinstahl 205; Derselbe: Chromstahle und Wolframstahle 205; Derselbe: Nickelstahl 205.
- Nickel, Chrom, Mangan** 206; Siemens & Halske: Herstellung von Nickelmetall im elektrischen Ofen 206; J. Dewar: Herstellung von Nickelcarbonyl und metallischem Nickel *207; Allgemeine elektro-metallurgische Gesellschaft: Chlorirung von Schwefelmetallen auf nassem Wege 208; H. A. Frasch: Trennung von Kobalt und Nickel 209; Brandenburg & Weyland: Gewinnung von reinem Wolfram 209; B. Neumann: Nickelerzvorkommen an der sächsisch-böhmischen Grenze 211; M. Glasser: Nickelgewinnung aus neukaledonischen Erzen 211; E. Günther: Elektrolytische Verarbeitung von Nickelstein 211; J. Hess: Elektrolytische Nickelgewinnung 211; D. Clark: Nickelprobe; A. Fairlie: Desgl. 211; A. Hollard: Untersuchung von Handelsnickel 212.
- Kupfer** 212; J. Kuntz: Kupfererzvorkommen in Südwestafrika 212; E. Juon: Probenehmen in metallurgischen Betrieben 212; F. Janda: Erzprobenahme 212; G. Rambaldini: Rösten gemischter Schwefelerze *212; C. E. Mark: Behandlung von Schwefelerzen 214; W. Heywood: Kupferverluste in Schlacken 214; W. Stahl: Krystallisierte Schlacke; H. F. Collins: Die englischen Kupferhütten in Swansea 214; A. Savelsberg: Abrösten geschwefelter Erze in der Birne 215; G. Westinghouse: Gewinnung von Rohkupfer 215; C. H. Glasser: Kupfer-Bessemeranlagen 216; A. Gibb: Bessemern von Kupferstein 216; P. Jannetats: Kupfergewinnung in der Bessemerbirne; G. Kroupa: Desgl. 216; A. Torkar: Verarbeitung Schwefel, Arsen und Antimon haltiger Kupfererze 219; W. E. Koch: Pyritschmelzen; H. Lang: Desgl.; E. Knudsen: Pyritschmelzen in Sulitelma, Norwegen 219; E. Peters: Pyritschmelzen 220; W. Myers und C. Reybold: Eisensauen beim Pyritschmelzen 221; G. F. Beardsley: Pyritschmelzen; J. de Vanoy: Kupfergewinnung; G. Gin: Desgl. 221; Gernet Copper: Auslaugen von Kupfererzen mit Schwefligsäure *222; W. Buddens: Verarbeitung der kupferhaltigen Grubenwässer in Schmöllnitz 223; J. H. Gillies: Kupfergewinnung 224; F. Thomas: Kupferkieslösen 224; Ch. H. Jones: Die Kupferextraction zu Rio Tinto 224; Ganz & Cp.: Auslaugen von Metallen aus Erzen 225; Dieselben: Vorrichtung zum ununterbrochenen Hindurchführen von Erzen durch einen Elektrolysirbehälter *226; Franz Fischer: Anodische Kupferzerstäubung 227; D. Tommasi: Die Dissociation des Kupfersulfats 228; F. Förster und G. Coffetti: Die Elektrolyse von Kupfersulfatlösungen; A. Bainville: Elektrolytische Kupferraffinierung; W. Wickes: Desgl.; W. Bancroft: Desgl. 228; C. Hutchinson: Elektrizitätsverluste bei der Kupferraffination 228; Ajax Metal Comp.: Behandlung von Kupferlegierungen 229; A. Hiorns: Kupferarsenlegierungen 230; E. A. Lewis: Einfluss von Verunreinigungen auf Handelskupfer 230; L. Addicks: Die Leitfähigkeit des Kupfers 232; J. Walker: Untersuchung gerösteter Kupfererze; Mansfelder Kupferschiefer bauende Gesellschaft 232.
- Gold** 233; B. Neumann: Edelmetallgewinnung am Oberrhein 233; Goldwäscherei in der Donau; Th. Witt: Gewinnung des Goldes in Falun; Gold in der finnländischen Lappmark; J. Steinhausz: Der Goldbergbau Nagyag; A. F. Stahl: Die Goldfelder der Flüsse Gorbitza und Scheltuga

in Transbaikalien; W. Dill: Die Goldlagerstätten von Buchava und Turkestan; W. A. Liebenam: Der Cripple Creek-Golddistrikt; Goldbergbau in der Kolonie Victoria, Australien; Die Goldfelder des östlichen Nicaragua; A. Mc Kay: Der goldhaltige Eisensand von Neu-Seeland; S. Michaelis: Werthberechnung von Goldbergwerken 233; Derselbe: Goldbaggerung 233; J. Roskelley: Amalgamation am Rand 234; H. L. Sulmann und H. F. Picard: Edelmetallgewinnung; J. Hill: Amalgamirvorrichtung; H. W. Wallis: Desgl. 234; M. Merz: Goldhaltige Schlämme 235; A. Prichard: Filterpressverfahren in Westaustralien 336; E. J. Laschinger: Schlämmverfahren; A. James: Cyanidverfahren; T. L. Carter: Schlämmeverarbeitung; J. Roskely: Cyanidlösungen-Anwendung im Pochwerk; G. W. Williams: Betriebscyandidlaugen 236; Gegenmittel gegen Cyankaliumvergiftung 237; C. M. Fasset: Elektrocyanidlaugerei nach Hendrix 237; Yeandle: Rückstände aus verschiedenen Amalgamirverfahren 237; B. A. Wendeborn: Schwefeltellurgolderze 237; M. Merz: Gold-, Selen-, Silbererze 238; H. J. Brooke: Goldgewinnung in Kalgoorlin; H. S. Denny: Behandlung der Concentrates am Witwatersrand 238; E. M. Hamilton: Die elektrolytische Fällung von Gold und Silber aus Cyanidlösungen 239; W. Virgoe: Zinkverbrauch in Cyanidwerken 240; J. Thomas: Aufarbeiten der Zinkschlämme in Cyanidlaugereien; H. McGraw: Fällung aus Cyanidlösungen; H. Clevenger: Verarbeitung der Zinkniederschläge beim Cyanidverfahren 240; A. Prister: Goldbestimmung in Cyanidlösungen 241; H. Cassel: Desgl.; Colennell: Cyangehalt in Laugen; V. Lenher: Goldlöslichkeit in Oxydationsmitteln; F. Perkins: Das Greenawaltverfahren; Greenawalt: Chlorirungsverfahren in Colorado 241; E. Wohlwill: Goldraffinieren durch Elektrolyse 242; A. Jaquero und L. Perrot: Schmelzpunkt des Goldes; D. Berthelot: Desgl.; F. M. Perkins und W. C. Prebble: Elektrochemische Analyse des Goldes 242.

Blei und Silber 243; F. Meyer: Röstofenbatterie *243; G. Kroupa: Röstofennach Merton *244; G. D. Delprat: Trennung der Schwefelmetalle von der Gangart 245; J. Armstrong: Blei- und Silberverarbeitung *245; R. Alberti: Bleischlackenverarbeitung 246; J. B. Hannay: Sammeln von Bleirauch; S. Ganelin: Trennung von Metallen 246; A. Appelberg: Elektrolyse von Bleichlorid; D. Clark: Das Verfahren von Huntington und Heberlein 247; H. F. Collins: Silbererzverarbeitung zu Pachuca 248; E. Toth: Bleivergiftungen 248; E. Murmann: Bleiglanzanalyse 249; E. J. Ericson: Maassanalytische Bestimmung von Blei 249.

Zink 249; A. Kunze und K. Danziger: Reinigen der Zinkblende von Schwefelkies 249; O. Unger: Zink- und Cadmiumdestillationsmuffel; F. Ellershausen und R. Western: Zinkoxydherstellung 249; C. W. Sexton: Verarbeitung von zinkhaltigen Mischerzen durch Destillation 251; A. H. Imbert: Zink- und Bleigewinnung; L. Höpfner: Anreicherung von Chlorzinklauge 251; Siemens & Halske: Elektrolytische Verarbeitung von oxydischen Zinkerzen 252; C. W. Engels: Retorte für die Destillation von Zink 253; G. de Laval: Destillation von Zink in elektrischen Strahlungsöfen *253; F. Kellermann: Zinkerzeverhüttung *254; C. Ritter: Desgl. 256; D. Clark: Trennung der Zinkblende aus Mischerzen 256; Derselbe: Trennung der Sulfide von der Gangart; Salgues: Zinkherstellung; H. Brandhorst: Metallurgie des Zinks *256; A. Johnson: Reductionstemperatur von Zinkoxyd 259; E. Günther: Elektrische Zinkgewinnung *259; Ch. Burleigh: Zink- und Bleigewinnung aus Schwefelerzen 260; A. Beadle: Verarbeitung gemischter Sulfide; S. Grünauer: Elektrolyse von Chlorzink 260; K. Friedrich: Silberhaltiges Zink 262; A. Wohl: Metallgehalt im Zinkstaub; H. Moissan und F. Siemens: Siliciumlöslichkeit in Zink und Blei 262.

Aluminium 262; G. Gin: Elektrolytische Aluminiumgewinnung 262; R. Parke: Aluminium für elektrische Leitungen 263; W. Campell: Alumi-

- niumkupfer; H. Pécheux: Aluminiumblei 263; A. Manhardt: Aluminiumlegierung 264; Centralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen: Aluminium-Nickel-Titanlegierung; Vogt & Cp.: Aluminiumbronze; M. Tomellini: Aluminiumlöthen 264; Ch. Sörensen: Löthen von Metallen auf Aluminium 265; Cowper-Coles: Schweissen von Aluminium; Burgess: Angriff des Aluminiums durch Salzsäure 265.
- Sonstige Metalle** 265; Th. Twynam: Wiedergewinnung des Zinns aus Weissblechabfällen 265; H. Mennicke: Zinnengewinnung 265; Elektrochemische Werke: Darstellung von Erdalkalimetallen *266; Rathenau: Desgl. 267; O. Ruff und W. Plato: Calciumgewinnung aus Calciumchlorid 267; Suter und Redlich: Calciumherstellung; Cassel Gold Extracting Comp.: Natriumherstellung durch Elektrolyse 267; R. Amberg: Palladiumfällung 268; Elektrodon-Gesellschaft: Schwer schmelzbare, oxydfreie Metalle *268; Siemens & Halske: Homogene Körper aus Tantalmetall 269; Dieselben: Reinigen von Tantalmetall 269; G. Gin: Elektrolytische Darstellung von Vanadin und dessen Legierungen 270; W. Borcherts und W. Huppertz: Elektrolytische Titangewinnung 271; A. Harpf: Verhütten von Quecksilbererzen 272; H. W. Hemingway: Elektrolytische Zinnengewinnung aus Weissblechabfällen; J. Kerschaw: Elektrolytische Zinnengewinnung; R. Pearce: Zinnerze-Prüfung; J. S. C. Wells: Zinnerzeanalyse; J. H. Collins: Zinnprobe 272; H. Angenot: Zinnbestimmung im Weissblech 272; C. Cookson: Antimonabscheidung aus Schwefelantimon 272; K. Elbs und H. Thümmel: Anodisches Verhalten von Zinn, Antimon und Wismuth 273; A. Gutbier und G. Brunner: Antimonbestimmung; Ch. Shaw: Schwefelabscheidung aus Schwefelerzen; A. Siemens: Elektrolytische Abscheidung wasserzersetzender Metalle aus ihren Salzlösungen; L. Stockem: Verhalten der Alkali- und Erdalkalimetalle zu Chloriden 273.
- Metalllegierungen und Metallüberzüge** 274; Francis Eyre Comp.: Antifrictionmetalle 274; A. Jacobsen: Kupferlegierung 274; A. Prym: Giessen von zur Weiterverarbeitung bestimmtem Kupfer und Kupferlegierungen 275; G. Lieussou: Bronze zum Giessen in Metallformen geeignet zu machen; E. Polte: Massive Körper aus Wolfram und Blei; E. Brühl: Entgasen von schmelzflüssigen Metallen durch Zusatz von Titan 275; J. Callmann: Weichlöthmasse 276; A. Watzl: Ueberziehen von Metallen mit anderen Metallen; M. vom Bruke: Abstreifen des überflüssigen Zinks beim Verzinken von Draht *276; J. Driwing: Verzinnen von Blechen; E. Goldberg: Herstellung von galvanischen Zink- oder zinkhaltigen Niederschlägen mittels der Elektrolyse 276; Columbus: Anlegen der Abstandshalter zwischen Anode und Kathode bei dem galvanischen Plattieren von Blechen *276; M. P. Lloyd: Erzeugung unmittelbar bearbeitungsfähiger elektrolytischer Metallniederschläge 277; J. Meurant: Massengalvanisierung kleiner Gegenstände 277; F. Hundhausen: Vorbereitung nicht leitender Gegenstände für die galvanische Plattierung 278; Langbein & Cp.: Voltametrische Vorrichtung zur Bestimmung des Niederschlagsgewichts in elektrolytischen Bädern *278; H. Bremer: Ueberziehen von elektrisch leitenden Gegenständen mit Metall 279; P. E. Preschlin: Elektrolytische Bäder 279; J. Meurant: Elektrolytische Verzinkung von Eisen; J. A. Daly: Ueberziehen von nicht metallischen Geweben und ähnlichen Stoffen mit Metall auf galvanischem Wege 279; C. A. F. Kahlbaum: Rothfärben kupferner oder verkupfter Gegenstände durch Erwärmen 280; M. Mayer: Desgl.; W. Elkan: Herstellung einer rothen Patina 280; Westfälische Stanz- und Emailirwerke: Herstellung erhabener Verzierungen auf Metallgegenständen 281; F. Deusch: Herstellung von Metallgegenständen mit vertieften Zellen zur Aufnahme von Grubenschmelz 281; R. Keil: Flächenmusterung von Blechen 281; R. Striebeck: Durama-Gussmetall 282; C. Irresberger: Tiegelöfen zum Schmelzen von Bronzen u. dergl.; F. Heusler: Manganbronzen; O. Boudouard: Zink-Magnesiumlegierungen; A. Hiorns: Kupferarsenlegi-

rungen; E. Heyn und O. Bauer: Verhalten von Kupfer-Zinnlegierungen gegen Sauerstoff 282; E. Sperry: Tellur in Messing 283; L. Peetz: Trennung von Zinn und Blei aus Zinnbleilegierungen; O. Sackur: Zinnbleilegierungen 283; C. Göttig: Metallvergoldung 284; S. Cowper-Coles: Cadmiumüberzüge auf Metallen 284; A. Fischer: Elektroplattirung von Aluminium 284; Neesen: Versilberung von Aluminium 285; Vernickelung von Aluminium 285; A. Fischer: Galvanische Cadmiumüberzüge auf Eisen 285; Langbein & Cp.: Die Stromausbeute in cyanidhaltigen Silberbädern; W. Pfannhauser: Desgl.; O. W. Brown: Anoden für Vernickelung; R. Namias: Bäder für Galvanostegie 285.

III. Gruppe.

Chemische Fabrikindustrie.

(Seite 287 bis 428.)

Schwefelkohlenstoff, Schwefligsäure 287; E. R. Taylor: Elektrischer Ofen zur ununterbrochenen Herstellung von Schwefelkohlenstoff 287; Derselbe: Darstellung von Schwefelkohlenstoff im elektrischen Ofen *287; Metallic Compounds Separation Syndicate: Niederschlagen fester Bestandtheile aus Röstgasen 289; A. Sjöstedt: Magnetkies für Schwefligsäure und Schwefelsäure; T. Estreicher: Verdampfungswärme für Schwefeldioxyd; K. Kisskalt: Einathmung von Schwefligsäure haltiger Luft; C. Pape: Entzündung von Schwefelkohlenstoff 289.

Schwefelsäure 289; Badische Anilin- und Sodafabrik: Reactivirung unwirksam gewordener Platincontactmasse 289; United Alkali Co.: Schwefelsäure aus Schwefelwasserstoff 290; Verein chemischer Fabriken in Mannheim: Schwefelsäureanhydrid 290; V. Hölbling und H. Ditz: Schwefelsäureanhydrid und Schwefelsäure 291; Consortium für elektrochemische Industrie: Gleichzeitige Darstellung und Trennung von Salz- und Schwefelsäure 292; G. Lunge und K. Reinhardt: Katalytische Darstellung des Schwefeltrioxyds 293; E. Hartmann und E. Benker: Tangentialsystem für Schwefelsäurefabrikation 295; Th. Meyer: Desgl.; H. Rabe: Temperaturregelung in Bleithürmen 295; G. Lunge: Die beim Bleilöthen durch Arsen haltige Rohstoffe für die Arbeiter entstehenden Gefahren 295; R. Robertson: Desgl.; F. Raschig: Theorie des Bleikammerprocesses 296; G. Lunge: Desgl.; M. Trautz: Physikalische Chemie des Bleikammerprocesses 296; L. Kessler: Concentration der Schwefelsäure 297; H. J. Weston: Bestimmung der Gesamtsäuren in Abgasen der Schwefelsäurefabriken 297; N. G. Blattner und J. Bresseur: Bestimmung von Arsen in Schwefelsäure 298; G. Lunge: Schwefelsäurebestimmung 298.

Ammoniak 298; Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Actiengesellschaft: Abtreibeapparat für Ammoniakwasser *298; Westdeutsche Thomasphosphat-Werke: Ammoniak auf synthetischem Wege 299; C. Kremer: Ammoniakgewinnung aus Abwässern 300; J. A. Schäfer: Destillation von rohem Gaswasser 300; Beseitigung des Schwefelwasserstoffes aus den Abgasen der Ammoniumsulfatkästen 300; M. Rosenkranz: Sättigungsapparat für Ammoniumsulfatherstellung *300; E. Riegler: Die gasometrische und gravimetrische Ammoniakbestimmung 302.

Kaliumverbindungen 302; W. Heine: Bohrer für Kalisalze; Salzbergwerk Neustassfurt: Kaliumcarbonatherstellung aus Kaliummagnesiumcarbonat 302; Deutsche Solvaywerke A.-G.: Verfahren zur Zersetzung des bei der Potaschedarstellung nach dem Magnesiaverfahren als Zwischenproduct auftretenden Kaliummagnesiumcarbonates 303; F. Auerbach: Kaliummagnesiumcarbonat 304; C. Bauer: Hartsalzverarbeitung 304;

- W. Kettembeil: Alkalichloridelektrolyse 308; C. F. Carrier: Desgl.; O. Steiner: Das Glockenverfahren zur Elektrolyse wässriger Alkalichloridlösungen 309.
- Chlornatrium und Salinenwesen** 311; B. Deffner: Apparat zur Herstellung, Anreicherung und Reinigung von Salzlösungen 311; L. Singer: Steinsalzvorkommen in Rumänien 311; K. Schraml: Salinenconvention zwischen Bayern und Oesterreich 311; Th. Neimke: Steinsalzbrikettiren 311; K. Schraml: Die künstliche Verlaugung des Haselgebirges 312; L. Schneider: Chemisch-analytische Studien über den Salinenbetrieb 312.
- Soda, Natron** 319; Badische Anilin- und Sodafabrik: Alkalimetalloxyde 319; Basler chemische Fabrik: Darstellung von Natriumoxyd aus Natriumsuperoxyd und metallischem Natrium 319; Chemische Fabrik Griesheim-Elektron: Elektroden für elektrolytische Zwecke 320; Société anonyme l'oxhydrique: Elektrolytischer Apparat *320; A. Wright: Gitter für Quecksilberanoden elektrolytischer Apparate 322; P. la Cour: Auswaschvorrichtung von elektrolytisch gewonnenem Alkali amalgam *323; F. E. Elmore: Elektrolytischer Apparat 324; Derselbe: Elektrolytischer Apparat mit Quecksilberelektroden, insbesondere zur Herstellung von Aetznatron und Chlor *324; Pallas: Aetznatronherstellung durch Elektrolyse von Natriumsulfat 327; R. Taussig: Herstellung von Chlor und Aetznatron und Chlor bei Anwendung von Quecksilberkathoden 328; P. Fedotieff: Der Ammoniak-sodaprozess vom Standpunkte der Phasenlehre *328.
- Chlor und Brom** 332; H. Ditz und B. M. Margosches: Darstellung von Chlor aus Salzsäure und Luft 332; Siemens & Halske A.-G.: Darstellung von halogensauren Salzen durch Elektrolyse 333; L. Friederich und P. A. Guye: Alkalichlorate und Zinkchlorid nach K. J. Bayer 334; M. Schlötter: Bestimmung von Kohlensäure neben Chlor 335; J. Pontius: Chlorometrisches Verfahren 335; H. Kretzschmar: Einwirkung von Brom auf Alkali 335; E. Müller: Die elektrolytische Bildung der Ueberjodsäure 337.
- Salpetersäure und Nitrate** 337; H. Nidenführ: Darstellung von Salpetersäure 337; J. Waldbauer: Reinigung der Salpetersäure 338; G. Lunge und E. Berl: Die Reactionen zwischen Stickoxyd und Sauerstoff oder atmosphärischer Luft 338; C. Roth: Darstellung von Ammoniumnitrat 339; H. Pauling: Apparat zum Behandeln von Gasen, Dämpfen u. s. w. mittels des elektrischen Funkens *340; F. v. Lepel: Oxydation des Stickstoffes durch Elektrizität 341; W. Traube und A. Biltz: Gewinnung von Nitriten und Nitraten durch elektrolytische Oxydation von Ammoniak; A. Wiesler: Die Verwerthung des freien Stickstoffes 341; E. Schaller: Herstellung rauchender Salpetersäure 342; H. Lemaitre: Bestimmung von Natriumperchlorat in Chilisalpeter 342; G. Lunge: Die Analyse des Natriumnitrites 342; P. Liechti und E. Ritter: Bestimmung des Nitratsstickstoffes 342; Th. Pfeiffer: Desgl.
- Sprengstoffe** 342; A. J. du Pont: Glasiren von Schwarzpulver *342; W. Kirsanoff: Sprengstoffherstellung 343; Rheinische Dynamitfabrik: Desgl. 344; Gebr. Heine: Nitrirschleudermaschine *345; Selwig & Lange: Entsäuern und Stabilisiren der Schiessbaumwolle 346; J. C. Schrader: Vorrichtung zum Heben und Senken des selbstthätig ausweichfähigen Misch- oder Rührwerks von Sprengstoff-Mischmaschinen 347; R. Robertson und W. Rintoul: Wiedergewinnen von Aceton *347; S. Nauckhoff: Das Gefrieren des Sprengöles und der nitroglycerinhaltigen Sprengstoffe 349; W. Will: Fortschritt der Sprengtechnik; W. Dupré: Aus der Praxis der Explosionstechnik 349; R. Escales: Die Industrie der Sprengstoffe 350; Th. Hess: Neuerungen im Spreng- und Zündmittelwesen *350; C. Haussermann: Zur Kenntniss der Nitrocellulose 357; A. Mittasch: Die allmähliche Zersetzung von Nitrocellulose 357; E. Bergmann und A. Junk: Die Stabilität von Nitrocellulose 358; A. Marshall: Bestimmung des Feuchtigkeits-

gehaltes in Nitroglycerinsprengstoffen 362; H. W. Brownsdon: Knallquecksilberbestimmung 362; Micolajeczak: Dinitroglycerin 362; G. Schreiber: Desgl.; De Lattre: Sprengstoffe 363; H. J. Richard: Zünder für Sprengstoffe 363; F. Schröder: Desgl.; J. v. d. Bosch: Desgl.; E. Koch: Sicherheitszündkapsel für Frictionszündung *363; M. Böhm: Knallgas-Sprengpatrone; G. Greiss: Rostschutzmittel für Gewehrläufe 363; C. E. Bichel: Zündung von Schlagwettern durch Sprengstoffe 363; Versuche und Verbesserungen beim Bergwerksbetriebe in Preussen 364; G. v. Lauer: Frictionszündmaschine in schlagwetterführenden Gruben 364; W. Denker: Sprengarbeiten und Unfallstatistik 364.

Phosphate, künstliche Düngemittel 365; Düngemittelherstellung aus Mineralphosphaten *365; Fanger: Gassaphosphat von Algier 366; A. Ystgaard: Löslichmachen der Phosphorsäure im Rohphosphat 366; B. Schulze: Doppelsuperphosphate 367; Derselbe: Phosphorsäure der Handelsdünger 367; Müller: Durch Dämpfen zerkleinerte Thomasschlacke 367; Th. Knösel: Thomasmehl mit Sulfitablauge; R. Sorge: Bestimmung der Citronensäure löslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen; K. Järvinen: Phosphorsäurebestimmung 367; E. Vasseux: Düngergewinnung aus Melasseschlempe 367; Cyanid-Gesellschaft: Künstliches stickstoffhaltiges Düngemittel 368.

Calciumcarbid und Cyanamid 369; Tröllhattans Elektriska Kraftaktiebolag: Zuführung von Schmelzgut in elektrischen Strahlungsöfen zur Herstellung von Carbid *369; H. Erdmann: Carbidfabrikation in Senebico, Dalmatien 370; P. Wangemann: Calciumcarbidindustrie 371; G. Weinmann: Verschluss für Carbidtrommeln 372; H. Ditz: Abscheidung von Kohlenstoff aus Carbiden 373; H. Lidholm: Schwefelbestimmung in Calciumcarbid 373; Cyanid-Gesellschaft: Darstellung von Calciumcyanamid aus Carbidbildungsgemischen 373.

Metallverbindungen 373; A. Munsche: Bleiweissherstellung 373; F. J. Corbett: Apparat zur Herstellung von Bleiweiss 374; J. B. Hannay: Herstellung von weissem Bleisulfat aus Bleiglanz *374; H. Sjögren: Apparat zur elektrolytischen Gewinnung der Hydroxyde von Schwermetallen *375; Farbwerke Hospelt: Herstellung einer weissen Anstrichfarbe 376; Waring Chemical Comp.: Herstellung von reinem Schwefelzink 376; L. Lucas: Reinigung von Zinklaugen 377; F. Hinz: Darstellung von Magnesium- und Zinksuperoxyd auf elektrolytischem Wege 377; T. Macalpine: Herstellung einer beim Erwärmen Sauerstoff abgebenden Manganverbindung 378; Chemische Fabrik Griesheim-Elektron: Umwandlung von Chrom-eisenstein in Kaliumchromat 379; H. M. Granier: Darstellung von reinem Kupfersulfat unter gleichzeitiger Gewinnung von Aetzkali und Salzsäure mit Hilfe der Elektrolyse *379; C. Dreher: Verfahren zur Abscheidung der Titansäure 380; P. Spence & Sons: Herstellung einer neuen Titanoxydulnatriumsulfatverbindung 381; Dieselben: Gewinnung von Titansesquichlorid 382; G. van Oordt: Verfahren zur Reinabscheidung des Berylliums 382; O. Merckens: Akremineife 383; M. Liebig: Bleifarbenherstellung 383; Bleiglätte und Nitritdarstellung 384; Bleiweiss nach dem französischen (Trommel-) Verfahren 385; J. G. McIntosh: Venetianisches Roth 386; H. Grüne: Phosphorescirendes Zinksulfid 386; Oettli: Zinkweissherstellung 386.

Ultramarin 386; Ofen zur Herstellung von Ultramarin *386; Ch. F. Cross: Ultramarinherstellung 388; P. Rohland: Constitution des Ultramarins 388.

Sonstige Verbindungen 389; Propfe & Cp.: Pulvern und Reinigen von Flussspath 389; F. Gärtner: Gewinnung von Strontiumcarbonat aus Strontianrückständen 389; G. Schreiber: Herstellung von löslichen Barytsalzen 390; W. Feld: Darstellung von Baryumoxyd *390; F. Russ: Thonerdehydrat 391; A. Waegner: Die technische Verwendung der seltenen Erden 392; A. Bultemann: Die elektrolytische Darstellung dreiwertiger

Vanadiumsalze; W. Matske: Gewinnung eines für die Herstellung von Schwefelbädern geeigneten Präparates 392; L. Spiegel: Normal zusammengesetzter Borax 392; P. Heermann: Die Analyse von Natronwasserglas 392; K. Elbs und K. Becker: Elektrochemische Darstellung unterschweflig-saurer Salze 392; A. Friessner: Die elektrolytische Oxydation der schweflig-sauren Salze und die elektrochemische Bildung von Dithionat 392; H. Bucherer und A. Schwalbe: Hydrosulfite 393; A. R. Frank: Die Darstellung des Natrium- und Calciumsalzes der hydroschwefligen Säure durch Elektrolyse 393; Das Consortium für elektrochemische Industrie und E. Müller: Darstellung von Persulfaten durch Elektrolyse 394; E. Merck: Darstellung von hochconcentrirtem, chemisch reinem Wasserstoffsperoxyd 395; W. Elworthy: Ozonherstellung *395; P. Garuti: Vorrichtung zur Elektrolyse von Wasser *396; G. Jaubert: Herstellung von Sauerstoff aus Chlorkalk 396; Gebr. Heyl & Cp. und A. Wultze: Lagern und Versenden von Kohlensäure in fester Form *397; B. Harperath: Verwendung und Herstellung von Kohlensäure 398; Rommenhöller A.-G.: Kohlensäure 398; Peters: Herstellung von Kohlensäure aus Magnesit 398; Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Cp.: Magnesitanlage in Leverkusen 398; Jacobi: Herstellung comprimierter Gase 398; R. Woy: Untersuchung flüssiger Kohlensäure 398.

Wasser 398; A. Reinsch: Filtrirtes Elbwasser 398; Dampfkesselspeisewasser 399; A. Goldberg: Kesselsteinbildungen 400; J. Reischke: Die innere Verrostung von Dampfkesseln; C. Cario: Desgl.; W. R. Whitney: Corrosion von Kesselblech 400; E. Grahn: Die hygienische Beurtheilung des Wassers 400; A. Gärtner: Die Hygiene der Wasserversorgung 400; Bömer: Beurtheilung von Wasser 401; H. Grosse-Bohle: Wasseruntersuchung 402; E. v. Raumer: Eisen und Mangan im Wasserleitungswasser 402; A. Beythien: Crenothrix polyspora in Brunnenwässern 402; C. A. Neufeld: Desgl.; M. Freund: Zerstörung von Wasserleitungsröhren 402; Rinck: Desgl. 403; H. Koch: Desgl.; Klöber: Desgl. 403; W. R. Dunstan: Das Rosten des Eisens 403; G. T. Moody: Desgl.; Bock: Enteisungsanlage der Hannoverschen Wasserwerke 403; G. Bruhns: Erleichterung der Enteisung von Rohwasser 409; Derselbe: Enteisung von Wasser 409; O. M. R. Möller: Wasserreinigung auf elektrischem Wege 409; H. Koschmieder: Reinigen und Sterilisiren von Wasser 409; E. Dillau: Sterilisation von Wasser 409; C. Borchardt: Vorschaltfilter 410; H. Breyer und J. v. Wehrstedt: Reinigung von Kesselspeisewasser 410; E. Krause: Verfahren und Vorrichtung zum Auflösen von Chemikalien für die Wasserreinigung *410; A. L. G. Dehne: Wasserreinigung durch Fällmittel *411; C. G. Pulinx: Wasserreinigungsapparat *412; Maschinenfabrik Grevenbroich: Wasserreinigungsverfahren *412; R. Reichling: Vorwärmung und Reinigung von Speisewasser *414; O. Kröhnke: Reinigung und Behandlung von Wasser *414; Moll & Cp.: Wasserreiniger *415; G. Bollmann: Strahlwaschapparat für Filter mit körnigem Filtermaterial *415; W. Kathol: Sandfilter 415; A. J. Madden: Reinigung von Filtern 415; D. Fortmann: Aushebbares Filter für Brunnenanlagen 416. — Abwasser 416; Greiger'sche Fabrik: Apparat zur mechanischen Reinigung von Abwasser 416; Schweder & Cp.: Vorrichtung zur periodischen Entleerung von Abwasser-Sammelgruben 416; F. Baum: Klären des Abwassers *416; F. W. Dittler: Kläranlage für Abwässer *416; Berliner Wasserreinigungs-Gesellschaft: Klärbehälter *417; H. Peschges: Reinigungskessel für Abwässer u. dgl. *417; F. Eichen: Biologische Filtration von Abwässern 418; Apparat zur Gewinnung von Fett aus Abwässern der Verwerthung städtischer Abfälle *418; F. Strube: Abwässer von Braunkohlentheerschweelereien 420; A. Calmette: Abwasserreinigung 420; Coste u. A.: Reinigung von Abwässern der Zuckerfabriken 420; Marsson: Reinigungsverfahren von Zuckerfabrik-abwässern 420; C. Weigelt: Abwasseruntersuchung 426; Makowski: Bio-

logisches Verfahren der Abwässerreinigung 426; H. Schreib: Reinigung der Abwässer 427; H. Biltz und O. Kröhnke: Organische Colloide aus städtischen Abwässern 427; R. Rapp: Einfluss des Lichtes auf organische Stoffe und die Selbstreinigung der Flüsse 427.

IV. Gruppe.

Glas, Thon, Cement, Kalk.

(Seite 429 bis 494.)

Glas 429; Toledo Glass Comp.: Ofen für schmelzflüssiges Glas mit beweglichem Behälter *429; E. Pohl: Erzeugung optisch homogener Gläser 429; W. Degens: Herstellung von Glastafeln mit Reliefmustern 429; J. Knizek: Durch aufgelegte Glasfäden verzierte Glasscheiben 430; F. Shuman: Walzen von Drahtglas 430; St. Louis Plate Glass Comp.: Walzen von Glasplatten: 430; K. L. Frink: Erzeugung von Tafelglas 430; G. Poncellet: Herstellung von Verblendplatten aus Glastafeln 430; P. Th. Sievert: Herstellung von Glashohlkörpern 431; F. E. W. Himly: Verfahren Glasballons mit einem verschmolzenen glatten Mundstück zu versehen; P. Th. Sievert: Blasen von Glashohlkörpern *431; J. A. Chambers: Herstellung von Glashohlkörpern 431; H. Heye: Glasblasemaschinen 431; J. Haley: Desgl.; C. Leistner: Desgl.; F. H. Pierpont: Desgl.; J. M. Intire: Desgl.; E. Gobbe und Henning & Wrede: Verfahren und Ofenanlage zum Kühlen von Glas in hintereinander geschalteten Kühlkammern *431; J. Spitz und J. Schütz: Versilbern von Tafelglas *432; F. Herrmann: Verfahren zur nassen Vergoldung von Glas, Porzellan und anderen Nichtleitern der Elektrizität 432; K. Schierach: Herstellung eines metallischen, starkglänzenden Ueberzuges auf Glasgegenständen 443; W. Grüne: Herstellung von Metallschrift oder Verzierung auf Glasspiegeln 433; J. E. Reynolds: Ueberzug auf durchsichtigen Gegenständen; J. Duc: Metallische Ueberzüge, Verzierungen und dergl. auf Glas 433; B. Z. Meth: Aetzdruckfarbe zum Ätzen von Glas 433; Weiskopf & Cp.: Ringe aus hohlen oder vollen Glasstangen 433; E. Jähde: Durchlochungen an Glaskörpern 434; Th. Pfister: Verzierungen aus Glaskügelchen 434; K. Oppe: Kunstverglasungen 434; H. Schnurpfeil: Die Rissbildung in Glashäfen 434; E. Zschimmer: Die Eigenschaften und die Untersuchung optischer Gläser 436; H. Siedentopf und R. Zigmondy: Goldrubingläser 436; Alexander: Amerikanisches Opalescentglas 436; F. Haber und H. Schwenke: Angreifbarkeit des Glases 436.

Thonwaaren; E. Cramer: Kaolin von Hohburg 438; E. Lavezard und G. Vogt: Französische Thone 438; Störmer: Ifö-Kaolin 438; M. Buchner: Keramische Masse 439; Chemisches Laboratorium für Thonindustrie: Vermehrung des Bindevermögens der Thone 439; H. Ries: Einwirkung von Tannin auf Thon 440; P. Rohland: Das Faulen der Thone 441; A. Bigot: Herstellung glasirter Thonwaaren 441; M. Perkiewicz: Verhütung von Ausblühungen 441; Société Viltard frères & Collet: Verzieren von Hartporzellan-Gegenständen 441; M. Perkiewicz: Vorrichtung zum Auftragen flüssiger Begussmasse auf stark profilirte Thonwaaren u. dergl. 441; Acheson Comp.: Herstellung haltbarer zum Schmieden oder Werfen wenig neigender Thonwaaren 441; R. Farnham: Behandlung von wasserdicht gemachten Ziegelsteinen u. dgl. behufs Entfernung der hierzu benutzten Stoffe von der Oberfläche 442; F. A. Werle: Herstellung eines dichten, säurefesten Ueberzuges auf Steinen u. dgl. 442; E. Pohl: Dinassteine; F. Beyer: Ringofen mit zwei ringförmigen Schmauchkanälen 442; R. Eckardt: Brennofen für feuerfeste Steine *442; C. Löser: Braunkohlen-

- briketts für Ringofenstreufeuer 448; A. Rischer: Desgl.; F. Beyer: Schmauchverfahren 443; R. Burghardt: Desgl.; H. Spitta: Desgl.; E. Tuschhoff: Das Brennen im Ringofen 448; G. Paschke: Arbeiten in warmen Räumen 444; H. Hirsch: Das Verhalten von Thon in Salzlösungen 445; Mäckler: Ausblühungen von Ziegeln 445; R. Sotter: Carborundum 446; Chemisches Laboratorium für Thonindustrie: Lösliche Salze in Schamotte 446; E. Berdel: Der Einfluss von Feldspath und Quarz auf Thon 446; C. Tittl: Krystallglasuren für Steingut 448; Majolika 449; Hull: Pinkglasuren; O. Hensel: Desgl.; R. C. Purdy: Desgl. 449; Hertwig: Molybdängelfür Porzellanscharfffeuer 450; E. Donath: Bestimmung der Kieselsäure neben Silicatgemischen 450; P. Jochum: Die chemische Analyse als Maassstab der Feuerbeständigkeit der Edelhthone 450; Ludwig: Die Beziehungen zwischen der Schmelzbarkeit und der chemischen Zusammensetzung der Thone 452.
- Cement**; F. C. W. Timm: Herstellung von Portlandcement 453; W. Haase: Rotirender Ofen für Cement und andere Stoffe 453; Fellner und Ziegler: Behandlung von Cement 453; E. Gogler und H. Seinfeld: Herstellung von Portlandcement 453; E. H. Hurry: Herstellung von Portlandcement 453; J. Neudecker: Vereinigte Schachtöfen zum Brennen von Kalk, Cement u. dergl.; W. Maclay: Cementofen für Dauerbetrieb 453; H. Spitta: Kammerofen *454; H. Schou: Verfahren zur Erzeugung von Dampf *454; W. Lessing und A. Wolff: Einführung des Kühlgutes in die Heizräume des Siederohrkessels 454; J. W. Richards: Wärmenutzung im Cementdrehrohrofen 454; H. P. Bonde: Brenntemperatur des Portlandcementes 456; Die Verhandlungen des Vereins deutscher Portlandcement-Fabrikanten 456; Schindler: Schwefelsäuregehalt der Cemente 457; Normalsand 460; Prüssing: Bestimmung der Volumbeständigkeit und der Bindezeit des Portlandcements 460; Gary: Wärm Vorgänge beim Abbinden des Cementes 460; Revision der Normen 460; F. Schott: Die Schlackemischfrage; R. Dyckerhoff: Eisenportlandcement 460; Derselbe: Hansa-Portlandcement 465; F. Schott: Hansaportlandcement 465; Grauer und O. Schmidt: Schmelzen verschiedener Cementmischungen im elektrischen Ofen 466; Weidner: Portlandcement 467; Bruhn: Rotirende Brennöfen 468; Laboratorium für Thonindustrie: Gewaschener Portlandcement 468; Campbell und S. Ball: Der Einfluss der Feinheit der Mahlung auf das Sintern des Portlandcementes 468; Belolubsky: Die Cementindustrie in Russland; F. Hart: Chemie des Portlandcementes 468; H. Kappen: Mineralbildung in schnellbindenden Portlandcementen 469; Le Chatelier: Barytcemente 469; G. Sander: Kohlensäurebestimmung im Cementrohmehl 469; B. Enright: Bestimmung des Kalkes im Cement 470; Die russischen Portlandcementnormen 470; A. Baikoff: Der Nachweis des freien Kalkgehaltes im Portlandcement 470; H. Passow: Portlandcement und Hochofenschlacke 471; Derselbe: Herstellung von Cement aus Hochofenschlacke 472; C. v. Forell: Herstellung von Portlandcement 474; Derselbe: Schlackencement 474; E. Renfert: Herstellung eines wassererhärtenden Bindemittels 474; K. Pietrusky: Die Schlackencementindustrie in den Vereinigten Staaten 474; M. Gary: Hochofenschlacke und Portlandcement 474; F. Hart: Unterscheidung von Portlandcement und Hochofenschlacke 476; Chemisches Laboratorium für Thonindustrie: Granulirte Hochofenschlacke 476; K. Müller: Cement 477; J. A. F. Janson und C. Roocke: Sorelcement 477; J. Abel, F. Janson und E. Roocke: Desgl. 477; Dieselben: Gefärbter Sorelcement 477.
- Kalk, Mörtel, künstliche Steine** 478; E. Schmatolla: Schachtöfen mit Generatorfeuerung zum Brennen von Kalk 478; Derselbe: Kalkschachtöfen mit Generatorfeuerung 478; W. Olschewsky: Kalksandsteine zu brennen 478; B. Eldred: Trocken gelöschter Kalk 478; Hydraulic Brick and Stone Company: Verfahren zum Löschen von Kalk 478;

Cramer: Temperatur der Kalköfen 478; C. Loeser: Weisskalk 478; E. Pasquay: Herstellung von hydraulischem Sackkalk 478; Schneider: Herstellung und Verwendung von trocken gelöschtem Kalk 479; W. C. Jödecke und G. Eirich: Kalklöschchen und Bereitung von Kalkmilch *479; H. Ch. Meurer: Herstellung von Mörtelmasse für die Kalksandsteinfabrikation 479; Derselbe: Herstellung von Kalksandsteinen 480; Actiengesellschaft für industrielle Sandverwerthung: Aufbereitungsmaschine für Kalksandsteinmörtelmasse 480; M. Glasenapp: Kalksandsteine 480; Neffgen: Das Härten der Kalksandsteine 480; F. Rinne: Die Reactionsfähigkeit des Quarzes 485; Das Siloverfahren für Kalksandsteine 486; S. V. Peppel: Herstellung von Kalksandsteinen 486; E. Cramer: Veränderungen der Kalksandsteine 486; Chemisches Laboratorium für Thonindustrie: Kalksandsteine; Dasselbe: Alter Kalkmörtel; E. C. Eckels: Hydraulische Kalke; Cramer: Herstellung von Cementdachsteinen 486; Chemisches Laboratorium für Thonindustrie: Einfluss von Thon auf die Festigkeit vom Beton 486; E. C. Sherman: Sand für Cementmörtel 487; Der deutsche Verband für die Materialprüfung der Technik: Normalkalk 487; E. Cramer: Kalkprüfung 487; H. Burchartz: Druckfestigkeit von Beton 488; W. Brothers: Bindefähiger Gips 488; Vereinslaboratorium des Gipsvereins: Druckversuche von Estrichgips; Moyer: Das Abbinden des Gipses; P. Rohland und E. Jordis: Hydratation des Gipses und Cements 488; F. Rathgen und Zapon: Das Tränken von Gipsabgüssen 488; J. Niessen: Kunstpflasterstein 489; C. Pohl: Herstellung von Kunststeinplatten 489; A. Seigle: Herstellung von Sandsteinen; C. Reinke: Kunststeine; C. Groyen: Herstellung künstlicher Steine 489; P. Askenasy: Herstellung von Kunststeinen und anderen Gegenständen; F. Heuber: Kunststeine 489; F. Wehle: Kunstsandsteinmasse 490; A. Bieberfeld: Herstellung von Bauplatten; E. Stöffler: Feuerfeste Steine 490; K. Ahrens: Herstellung von Kunststeinen; Portlandcementfabrik Hemmoor: Herstellung feuersicherer Gegenstände aus Cementbeton; G. Schule: Künstliche Steine; Kühl & Miethe: Herstellung von Estrichfussböden mit Oeltränkung; J. Bernfeld: Asbestkörper; J. Bach: Feuerfeste Gegenstände; M. Weinreb: Wetterfeste Masse aus einem Gemisch von gleichen Theilen Gips und Sägespänen 490; E. Reinecke: Herstellung von Cementplatten mit Asphaltdecke 491; C. Weigelt: Glanzgeben und Poliren von Marmor, Kalksteinen u. dgl. 491; Brand & Cp.: Verfahren zum Durchfärben natürlicher krystallinischer Steine, wie Marmor 491; R. Thomä: Poliren von Natursteinen und Kunststeinen aus Cement 491; J. Windholz: Herstellung eines borhaltigen Schleifmittels; C. Roth: Herstellung eines wasserabstossenden und isolirenden Schutzmittels; Fröling und Sohn: Wärmeschutzmittel 491; Boiler Covering Cp.: Wärmeschutzmittel aus Glimmer 492; H. Putz: Aufbereitung von Rohgraphit; G. Lange und V. Krepelka: Asphalt; E. Donath und B. M. Margosches: Unterscheidung der Asphalte 492.

V. Gruppe.

Apparate, Verschiedenes.

(Seite 495 bis 543.)

Elektrische Apparate 495; O. Frölich: Elektrischer, im kalten Zustande den Strom leitender Heizwiderstand für elektrische Heizvorrichtungen und elektrische Oefen zur Metallgewinnung 495; F. de Mare: Elektrische Heizvorrichtung 496; Deutsche Thermophor Actiengesellschaft: Wärmeregler für Thermophore mit elektrischer Heizung *496; P. Gabreau: Verfahren

- zur elektrischen Schmelzung von Materialien 497; A. Petersson: Elektrischer Ofen zum Erhitzen von Gasen *497; Siemens & Halske: Verfahren zur elektrischen Erhitzung von Tiegeln, Muffeln u. dgl. mittels kleinstückiger Widerstandsmasse 498; E. Rubstrat: Elektrischer Ofen; C. A. Keller: Elektrischer Schachtofen für metallurgische Zwecke; C. M. Hall: Verfahren zum Brennen von Körpern aus Kohle mit Hilfe des elektrischen Stromes *498; General Electrolytic Parent Comp.: Zusammengesetzte Kohlenelektrode für elektrolytische Zwecke *500; Siemens & Halske: Herstellung von Isolirmassen für elektrische Zwecke 501; W. v. Seemen: Verfahren zur Behandlung von Erzen, Metallen u. dgl. im elektrischen Ofen 501; H. Cuénod: Vorrichtung zur Elektrolyse mit einer zwischen Kathoden- und Anodenzelle eingeschalteten Mittelzelle 502.
- Filtriren, Verdampfen, Destilliren** 502; A. Müller: Filtrirbehälter 502; Maschinenfabrik Grevenbroich: Filter mit Reinigungsvorrichtung; Maschinenbau-Actiengesellschaft vorm. Breitfeld, Danck & Cp.: Reinigungsvorrichtung für Sandfilter u. dgl.; B. Laborte: Filter 502; G. M. Kneuper: Filter 503; A. W. Sauerbrey: Filter mit Vorreinigung; E. Simoneton: Flächenfilter; K. Kiefer: Filterelement; R. W. Strehlenert: Extractionscentrifuge 503; Gebr. Heine: Verfahren zum Abführen von Dämpfen aus Centrifugen; V. Lapp: Selbstthätig nach unten sich entleerende Schleudermaschine; F. Windhausen: Centrifugalapparat zur Reinigung von Luft bez. Gasen; Actiengesellschaft Schalker Gruben- und Hütten-Verein: Verfahren zum Kühlen und Entstäuben der Gichtgase 503; J. Bernheimer: Das Reinigen von Gasen 504; Metz & Cp.: Vorrichtung zur Reinigung und Abkühlung von Gichtgasen; E. Theisen: Reinigung und Trocknung von heissen Gasen 504; J. Saltar: Gasreinigungsschleuder; H. Rahrbach und W. Goergen: Centrifuge mit mehreren übereinander angeordneten Scheideräumen; P. Nilsson: Schlammcentrifuge 504; R. Sauerbrey: Lösevorrichtung für Salze *504; Derselbe: Mit erhitzter Luft oder Feuerluft betriebener Trockner, insbesondere für Salze *505; H. Hirzel: Verfahren zum Trocknen von Schlammmassen jeder Art 505; L. Zechmeister: Trocknung und Destillation von festen Körpern 505; W. Greiner: Verdampfapparat *506; E. v. Seemen: Verdampfeinrichtung für krystallbildende Flüssigkeiten *506; M. Ekenberg: Vacuumverdampfapparat 507; E. Passburg: Verfahren das Schäumen in Vacuumapparaten einzutrocknender Flüssigkeiten zu verhindern; Maschinenbauanstalt Humboldt: Stehender Verdampfer *507; E. Möller: Beseitigung von Steinansatz in Verdampfapparaten; F. J. Bergmann: Verdampfer mit Schöpfwerk *507; H. Deininger und H. André: Vacuum-Eindampfapparat, insbesondere für sich leicht verändernde Flüssigkeiten *508; M. Ekenberg: Doppelwandiger Rotationskörper für Eindampfapparate *510; A. Kunow: Fractionierte Destillation mit Rückführung des im Dephlegmator condensirten Products 511; P. Pfeiderer: Selbstthätige Abstellvorrichtung für die Heizung von Destillirapparaten; Waché Locoge & Cp.: Apparat zur ununterbrochenen Concentration und Destillation *511.
- Kälteerzeugung** 512; A. Osenbrück: Absorber für Ammoniakabsorptionsmaschine 512; H. Schou: Ammoniak-Absorptions-Kühlvorrichtung 512; P. Pfeiderer: Absorptionskältemaschine 513; Vereinigte Maschinenfabrik Augsburg und Maschinenbaugesellschaft Nürnberg: Verdampfer für Kältemaschinen *513; Dieselben: Verfahren und Vorrichtung zum Trocknen der vom Verdichter angesaugten Refrigeratordämpfe 513; W. Kaulhausen: Kühlvorrichtung 513; E. Markmann: Kunsteis 513; M. Klostermann: Beurteilung von Natureis 513.
- Sonstige Apparate** 514; E. Zimmermann: Teleskopisch ausziehbarer Bunsenbrenner *514; E. F. Haupt: Gasheizbrenner *514; E. F. Morse: Einrichtung zum Messen der Temperatur glühender Körper 514; Siebert & Kühn: Hochgradige Thermometer aus Quarzglas; A. Baikoff: Pyro-

meter 514; Ch. Féry: Temperatur der Flamme 515; J. Lühne: Verfahren zur Zuführung der Beschickung von Schmelzöfen 515; J. L. C. Eckelt: Ofen mit Schamotteretorte 515; Morgan Crucible Comp.: Kapelle *515; Landshoff & Meyer: Verschlussdeckel *515; H. Hochkamer: Dampfstrahl-Rührgebläse *516; R. Evers: Einbau für Reactionsthürme 516; H. Rabe: Füllkörper für Reaktionskörper 516; C. Martini und H. Hüneke: Einrichtung zur feuer- und explosions sicheren Lagerung von explosiblen oder entzündliche Gase entwickelnden Flüssigkeiten *516; Dieselben: Rohrleitung für feuergefährliche unter Druck stehende Flüssigkeiten 517; Fabrik explosions sicherer Gefässe: Einrichtung zur Verhütung von Explosionen bei mit feuergefährlichen Flüssigkeiten gefüllten Gefässen 517; A. Mauser: Verpackungskorb für Glasballons *518; Derselbe: Desgl.; Deutsche Schiffs-Feuerlösch-Gesellschaft: Vorrichtung zur Verhütung des Einfrierens und der Schneebildung bei Entnahme grösserer Mengen verflüssigter Gase (wie z. B. flüssige Kohlensäure) aus Aufbewahrungsbehältern 518; M. Bamberger und F. Böck: Athmungsapparat *519.

Verschiedenes 520; Der internationale Gewichtsausschuss: Internationale Atomgewichte 1905; Weinstein: Neue amtliche Vorschriften über die Eichung von Aräometern und von Messgeräthen zur chemischen Maassanalyse 521; G. Lunge: Beiträge zur Maassanalyse 533; F. Raschig: Desgl.; L. Spiegel: Desgl. 533; Entwurf einer Polizeiverordnung betreffend den Verkehr mit verflüssigten und verdichteten Gasen in Preussen 533; Rasch: Explosionsgefahr des Stickoxyduls 538; Entwurf von Unfallverhütungs-Vorschriften gegen Vergiftung durch Arsenwasserstoff 538; Bekanntmachung (über den Versandt von Sprengstoffen) betreffend Aenderung des § 20 Abs. 2 und der Anlage B der Eisenbahn-Verkehrsordnung. Vom 3. Febr. 1904 539; Ferd. Fischer: Kraftquellen der Industrie Deutschlands 540.

Neue Bücher 544; Bertelsmann: Der Stickstoff der Steinkohle 544; H. Becker: Die Metallurgie der Alkalimetalle 544; R. Blochmann: Luft, Wasser, Licht und Wärme 544; J. Brand: Technische Untersuchungsmethoden zur Controle des Dampfbetriebes; A. Buss: Wägebuch; A. Bredtschneider und K. Thumm: Die Abwasserreinigung in England; N. Caro, A. Ludwig und J. H. Vogel: Handbuch für Acetylen; S. Cowper-Coles: Elektrolytisches Verfahren zur Herstellung parabolischer Spiegel; H. Danneel: Die Elektrochemie und die Metallurgie der für die Elektrochemie wichtigen Metalle; Derselbe: Jahrbuch der Elektrochemie 545; L. Darapsky: Enteisung von Grundwasser; L. Darmstaedter und Du Bois Reymond: 4000 Jahre Pionier-Arbeit in den exacten Wissenschaften; W. Demel: Chemische Analysen schlesischer Minerale; E. Donath: Der Graphit; G. Erlwein: Ueber Trinkwasserreinigung durch Ozon und Ozonwasserwerke; R. Escales: Die Explosivstoffe; P. Ferchland: Die elektrochemische Industrie Deutschlands; F. Fitz-Gerald: Carborundum; Derselbe: Künstlicher Graphit; R. Frühling: Anleitung zur Ausführung der wichtigsten Bestimmungen bei der Boden-Untersuchung; P. Gerdes: Der angehende und praktische Elektrochemiker; E. Günther: Die Darstellung des Zinks auf elektrolytischem Wege 546; E. Hausbrand: Verdampfen, Condensiren und Kühlen; A. Hausding: Handbuch der Torfgewinnung und Torfverwerthung; F. Heise: Sprengstoffe und Zündung der Sprengschüsse mit besonderer Berücksichtigung der Schlagwetter- und Kohlenstaubgefahr auf Steinkohlengruben 546; E. Heyn: Die Metallographie im Dienste der Hüttenkunde 546; A. Hilger und Th. Dietrich: Jahresbericht über die Fortschritte auf dem Gesamtgebiet der Agriculturchemie für 1903; A. Just: Die analytischen Reactionen der technisch-wichtigen Elemente; A. v. Kalecsinsky: Die Mineralkohlen Ungarns; P. Klemm: Handbuch der Papierkunde; H. Köhler: Chemie und Technologie der natürlichen

und künstlichen Asphalte; P. Krische: Wie studirt man Chemie?; N. A. Kwiatkowski: Anleitung zur Verarbeitung der Naphta und ihrer Producte; Komitee des Allgemeinen Bergmannstages: Die Mineralkohlen Oesterreichs 547; A. Ledebur: Das Roheisen, mit besonderer Berücksichtigung seiner Verwendung für die Eisengiesserei; H. Leymann: Die Verunreinigung der Luft durch gewerbliche Betriebe; E. von Lippmann: Die Chemie der Zuckerarten; G. Lunge: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden; O. Marr: Die neueren Kraftmaschinen, ihre Kosten und ihre Verwendung; Berthold Menasch: Der elektrische Lichtbogen bei Gleich- und Wechselstrom und seine Anwendungen; Th. Meyer: Das Tangential-Kammersystem für Schwefelfabrikation; H. Moissan: Eintheilung der Elemente; R. Müller: Untersuchungen über Gips; W. Nernst und A. Schönflies: Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften; B. Neumann: Die Metalle, Geschichte, Statistik 558; A. J. v. Oettingen: Poggendorff's biographisch-literarisches Handwörterbuch zur Geschichte der exacten Wissenschaften; W. Pfanhauser: Die Galvanoplastik; H. Rasch: Die Zündungen durch verdichteten Sauerstoff und die Explosionsgefahr des Stickoxyduls; P. Rohland: Der Stuck- und Estrichgips. Physikalisch-chemische Untersuchungen; P. Rohland: Der Portlandcement vom physikalisch-chemischen Standpunkte; Sammlung Götschen: G. Lunge: Technisch-chemische Analyse; G. Rauter: Anorganische chemische Industrie; O. Böhm: Die Maassanalyse; O. Schmidt: Metalloide; A. Schmidtman und C. Günther: Mittheilungen aus der Kgl. Prüfungsanstalt für Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung zu Berlin; C. Schnabel: Handbuch der Metallhüttenkunde; J. Schilling: Das Vorkommen der „seltenen Erden“ im Mineralreiche; S. Schott: Kapitalanlage. Anleitung zu zweckmässiger und vortheilhafter Vermögensverwaltung für alle Stände; H. Schreib: Die Fabrikation der Soda nach dem Ammoniakverfahren; H. Schreib: Wasserpilze und Kalkreinigung, zwei Punkte der Abwasserfrage; J. Seyffart: Kesselhaus- und Kalkofencontrole auf Grund gasometrischer, calorimetrischer Untersuchungen; Thonindustrie-Kalender für 1905; T. Ulke: Die elektrolytische Raffination des Kupfers; A. Wencelius: Analytische Methoden für Thomashüttenlaboratorien 549; H. Wichelhaus: Populäre Vorlesungen über chemische Technologie; A. Wolfrum: Die Methodik der industriellen Arbeit als Theilgebiet der Industriekunde bez. der technischen Chemie.

Statistik 550; Bergwerks-, Salinen- und Hütten-Erzeugnisse im Deutschen Reich (einschl. Luxemburg); Die Gewinnung der einzelnen Bergwerks-Erzeugnisse 551; Gewinnung von Salzen aus wässriger Lösung in Deutschland; Hüttenerzeugnisse Deutschlands i. J. 1903 554; Verarbeitung des Roheisens im Deutschen Reich (und in Luxemburg) 556; Kohlen, Koks und Briketts in Deutschland i. J. 1903 557; Koks- und Zinderfabrikation in Oberschlesien i. J. 1903 557; Simmersbach: Die Welt-Kokserzeugung 557; Rheinisch-Westfälisches Kohlensyndicat 558; Die gesamte Stein- und Braunkohlengewinnung der Welt 558; Die Ein- und Ausfuhr der wichtigsten Länder für Steinkohle und Koks 558; Ausfuhr 559; Der Verbrauch von Kohle in den wichtigsten Ländern 559; Die Entwicklung der Braunkohlenindustrie 560; Stein- und Braunkohlenproduction Frankreichs 560; Die Steinkohlenproduction der Vereinigten Staaten i. J. 1903 560; Die Kohlenförderung in Britisch Columbien, Neusüdwaales und Britisch Ostindien 561; C. Zenghelis: Lignitförderung in Griechenland i. J. 1902 561; Erdölindustrie Deutschlands 562; Die wirtschaftliche Lage der deutschen Erdölindustrie 565; Die Naphtaindustrie Bakus i. J. 1903 567; Die Petroleumfelder Californiens 569; Die Roheisenproduction der Welt 570; E. Schrödter: Die deutsche Eisenindustrie 570; Ausfuhr von Eisen- und Eisenfabrikaten (ausschl. Maschinen) 571; Eisenverbrauch

des deutschen Zollgebietes 571; A. Weiskopf: Die Stellung der deutschen Eisenindustrie auf dem Weltmarkt 571; Die Bedürfnisse der Kgl. Preussischen Eisenbahnverwaltung für das Jahr 1904 571; Frankreichs Roheisenproduction 572; Entwicklung der Stahlproduction in Frankreich 572; Russlands Eisenerzeugung i. J. 1903; Grossbritanniens Eisenindustrie 1903 573; Metallgesellschaft und die Metallurg. Gesellschaft in Frankfurt a. M.: Die Gesamtproduction von Blei, Kupfer, Zink, Zinn, Silber, Nickel, Aluminium und Quecksilber 573; Merton & Cp.: Bergwerks-Production von Kupfer 575; Dieselben: Production von Rohzink 575; Silberstatistik 576; Quecksilberstatistik; Aluminiumstatistik 577; Goldstatistik; Oesterreichs Bergwerks- und Hüttenbetrieb 579; Bosnien; Belgiens Production; Spaniens Hütten 580; Schweden; Vereinigte Staaten; Japans Industrie 581; Deutschlands Salzgewinnung 582; Salpeter Chiles 584; Englands Industrie 585; Soda in Aegypten 587; Auswärtiger Handel des deutschen Zollgebietes i. J. 1903; Aussenhandel Oesterreichs 597.

Autoren-Register 598.

Sach-Register 612.

Verzeichniss der Deutschen Reichspatente 624.

Kurze Bezeichnungen der benutzten Zeitschriften.

Acetylen (Halle)	<i>Acetyl.</i>
Alkohol (Berlin)	<i>Alk.</i>
Analyst (The) (London)	<i>Anal.</i>
Ann. de chimie analytique appliquée	<i>Ann. appl.</i>
Annalen der Landwirthschaft	<i>Ann. Landw.</i>
— der Physik und Chemie (Wiedemann)	<i>Ann. Phys.</i>
— für Gewerbe und Bauwesen (Glaser)	<i>Ann. Glaser</i>
Annales agronomiques	<i>Ann. agr.</i>
— de chimie et de physique	<i>Ann. chim.</i>
— des Mines (Paris)	<i>Ann. min.</i>
— industrielles (Paris)	<i>Ann. ind.</i>
Apothekerzeitung (Berlin)	<i>Apoth.</i>
Archiv der Pharmacie	<i>Arch. Pharm.</i>
— für Hygiene	<i>Arch. Hygiene</i>
Baumaterialienkunde (Stuttgart)	<i>Baumat.</i>
Bayrisches Brauer-Journal (Nürnberg)	<i>B. Brauer.</i>
Bayrisches Industrie- und Gewerbeblatt (München)	<i>Bayer. Ind.</i>
Berg- und hüttenmännisches Jahrbuch (Wien)	<i>Bergh. J.</i>
Berg- und hüttenmännische Rundschau (Kattowitz)	<i>Berg. Rundsch.</i>
Berg- und hüttenmännische Zeitung (Leipzig)	<i>Berghzg.</i>
Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft	<i>Ber. deutsch.</i>
Bitumen (Wiesbaden)	<i>Bitum.</i>
Blätter für Zuckerrübenbau (Berlin)	<i>Bl. Zucker.</i>
Böhmische Bierbrauer (Der)	<i>Böhm. Bier.</i>
Braunkohle (Die)	<i>Braunk.</i>
Bulletin de l'association belge des chimistes	<i>Bull. Assoc.</i>
— de la Société chimique de Paris	<i>Bull. chim.</i>
— - - d'encouragement (Paris)	<i>Bull. encourag.</i>
— - - ind. de Mulhouse	<i>Bull. Mulh.</i>
— - - ind. de Rouen	<i>Bull. Rouen.</i>
— - - de l'industrie minérale (St. Etienne)	<i>Bull. min.</i>
— - - station agricole exp. de Gembloux	<i>Bull. Gembl.</i>
Buletinul Soc. de Sciinte Fizice Bucuresci	<i>Bull. Fizice.</i>
Centralblatt für Bakteriologie, 2. Abtheil.	<i>C. Bakt.</i>
— für die Textilindustrie (Berlin)	<i>Centr. Text.</i>
Chemical News (The) (London)	<i>Chem. N.</i>
Chemikerzeitung (Cöthen)	<i>Chemzg.</i>
Chemische Industrie (Die)	<i>Chem. Ind.</i>
Chemisches Centralblatt	<i>Chem. Centr.</i>
Chemische Revue	<i>Chem. Rev.</i>
Chemische Zeitschrift (Leipzig)	<i>Chem. Zft.</i>
Comptes rendus (Paris)	<i>C. r.</i>
Comptes rendus de la Société de l'industrie minérale (St. Etienne)	<i>C. miner.</i>
Jahresber. d. chem. Technologie. L.	

Corps gras industriels (Les)	<i>Corps gras</i>
Deutsche Bierbrauer (Der)	<i>D. Bierbr.</i>
— Chemikerzeitung	<i>D. Chemzg.</i>
— Kohlenzeitung	<i>D. Kohlen.</i>
— Zuckerindustrie (Die) (Berlin)	<i>D. Zucker.</i>
Dingler's polytechnisches Journal	<i>Dingl.</i>
Elektrochemical Industry	<i>Elektr. Ind.</i>
Elektrochemische Zeitschrift	<i>Elektrochem.</i>
Elektrotechnisches Echo	<i>Elektr. Echo.</i>
Elektrotechnische Zeitschrift (Berlin)	<i>Elektrotechn.</i>
Engineer (London)	<i>Engineer</i>
Engineering (London)	<i>Engineering</i>
— and Mining Journal (New-York)	<i>Eng. Min.</i>
Färberzeitung	<i>Färbz.</i>
Fischer's Jahresbericht ü. d. Leistungen d. chem. Technologie	<i>J.</i>
Gambrinus (Wien)	<i>Gambr.</i>
Gasmotorentechnik (Berlin)	<i>Gasmot.</i>
Gastechniker (Wien)	<i>Gastechn.</i>
Gasworld (The) (London)	<i>Gasw.</i>
Gazzetta chimica italiana	<i>Gazz. ital.</i>
Génie civil (Le) (Paris)	<i>Génie</i>
Gerber (Der) (Wien)	<i>Gerber</i>
Glückauf (Essen)	<i>Glück.</i>
Hopfenlaube (Die)	<i>Hopfenl.</i>
Hopfenzeitung (Allgemeine)	<i>Hopfzg.</i>
Hydrotekt (Der) (Berlin)	<i>Hydr.</i>
Industries & Iron (London)	<i>Industries.</i>
Iron Age (The) (New-York)	<i>Ironag.</i>
Jern-Kontorets Annaler (Stockholm)	<i>Jernk.</i>
Journal für Gasbeleuchtung	<i>J. Gasbel.</i>
— für Landwirthschaft	<i>J. Landw.</i>
— für praktische Chemie	<i>J. prakt.</i>
— des fabricants de sucre et des destillateurs	<i>J. sucre.</i>
— de chimie physique (Genf)	<i>J. chimphys.</i>
— de pharmacie et de chimie	<i>J. pharm.</i>
— der russisch phys.-chemischen Gesellschaft	<i>J. russ.</i>
— of the American Chemical Society (Easton)	<i>J. Amer.</i>
— of the Chemical and Metallurgical Society of South Africa (Johannesburg)	<i>J. Metall.</i>
— of the Chemical Society	<i>J. Soc.</i>
— of the Franklin Institute (Philadelphia)	<i>J. Frankl.</i>
— of the Society of Arts	<i>J. Arts</i>
— of the Society of Chemical Industry (London)	<i>J. Chemical</i>
— of the Society of Dyers and Colourists	<i>J. Colour.</i>
— of the Iron and Steel Institute	<i>J. Iron</i>
Landwirthschaftliche Jahrbücher (Berlin)	<i>Landw. Jahrb.</i>
— Versuchsstation (Die)	<i>Landw. Vers.</i>
Liebig's Annalen der Chemie	<i>Lieb. Ann.</i>
Metallotechnische Revue (Berlin)	<i>Metall. Rev.</i>
Milchzeitung	<i>Milchzg.</i>
Mittheilungen a. d. Königl. techn. Versuchsanstalten zu Berlin	<i>M. Berlin.</i>
— des bayrischen Gewerbemuseums	<i>M. bayer. G.</i>
— der Oesterr. Versuchsstation f. Brauerei in Wien	<i>M. Brauer.</i>
— des Technologischen Gewerbemuseums (Wien)	<i>M. Wien.</i>
Monatshefte für Chemie	<i>Monat. Chem.</i>
Monatsschrift für Textilindustrie (Leipziger)	<i>M. Textil.</i>
Moniteur scientifique (Paris)	<i>Mon. sc.</i>

Montan-Industrie-Zeitung (Ungarische)	<i>Montan</i>
Oesterreichs Wollen- und Leinenindustrie	<i>Oesterr. Woll.</i>
Oesterreichische Chemikerzeitung (Wien)	<i>Oesterr. Chemzg.</i>
— Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen	<i>Oesterr. Bergh.</i>
Oesterreichisch-Ungar. Zeitschrift für Zuckerindustrie (Wien)	<i>Oesterr. Zucker.</i>
Papierzeitung (Berlin)	<i>Papierzg.</i>
Pharmaceutische Centralhalle	<i>Ph. Centr.</i>
— Rundschau (New-York)	<i>Ph. Rundsch.</i>
— Zeitung (Berlin)	<i>Pharmzg.</i>
Polytechnisches Centralblatt (Berlin)	<i>Pol. C.</i>
Proc. of the Royal Soc. of London	<i>Proc.</i>
Protokolle des Petersburger polytechnischen Vereins	<i>Prot. Petersb.</i>
Revue de chimie analytique appliquée (Paris)	<i>Rev. anal.</i>
— générale de chimie industrielle (Paris)	<i>Rev. ind.</i>
— universelle des Mines (Lüttich)	<i>Rev. univ.</i>
Rigasche Industriezeitung	<i>Riga Indzg.</i>
School of Mines Quarterly	<i>School Min.</i>
Schwäbische Bierbrauer (Der)	<i>Schwäb. Bier.</i>
Seifenfabrikant (Der) (Berlin)	<i>Seifenf.</i>
Société industrielle du Nord de la France	<i>Soc. France</i>
Sprechsaal (Der)	<i>Sprechs.</i>
Stahl und Eisen (Düsseldorf)	<i>Stahleisen</i>
Stazioni sperimentali agrarie italiane (Rom)	<i>Staz. ital.</i>
Stevens Indicator (The) (Hoboken)	<i>Stevens</i>
Sucrerie indigène (La)	<i>Sucr. ind.</i>
— belge	<i>Sucr. belg.</i>
Sugar cane	<i>Sugar</i>
Tageszeitung für Brauerei (Berlin)	<i>Tagztg.</i>
Technische Blätter (Prag)	<i>Techn. Bl.</i>
Technologiste (Le)	<i>Technol.</i>
Technology Quarterly (Boston)	<i>Techn. Q.</i>
Tekniske Forening (Copenhagen)	<i>Tekn. For.</i>
Teknisk Tidskrift	<i>Tekn. Tids.</i>
Textile Colorist (Philadelphia)	<i>Text. Color.</i>
— Manufacturer	<i>Text. Man.</i>
Thonindustriezeitung	<i>Thonzg.</i>
Transact. of the American Inst. of Mining Engineers	<i>Transact.</i>
Trudy bak. otd. imp. russk. techn. obschtsch	<i>Trudy russk.</i>
Verhandlungen des Vereins zur Beförderung d. Gewerbflusses	<i>Verh. Gewerbfl.</i>
Veröffentlichungen des Kaiserl. Gesundheitsamtes	<i>Ver. Gesundh.</i>
Vierteljahrsschrift (Deutsche) für öffentliche Gesundheitspflege	<i>V. öffent.</i>
Wasser (Das)	<i>Wasser.</i>
Weinlaube (Die)	<i>Weinlaube</i>
Western Brewer (The) (Chicago)	<i>West. Br.</i>
Wochenblatt für Papierfabrikation (Bieberach)	<i>W. Papier.</i>
Wochenschrift für Brauerei	<i>W. Brauer.</i>
Zeitschrift für angewandte Chemie	<i>Z. angew.</i>
— für analytische Chemie	<i>Z. anal.</i>
— für anorganische Chemie	<i>Z. anorg.</i>
— für Carbidfabrikation und Acetylenbeleuchtung	<i>Z. Carbid.</i>
— für physikalische Chemie	<i>Z. physik.</i>
— für physiologische Chemie	<i>Z. physiol.</i>
— für Biologie	<i>Z. Biol.</i>
— für Hygiene	<i>Z. Hyg.</i>
— für angewandte Mikroskopie	<i>Z. Mikrosk.</i>
-- für öffentliche Chemie	<i>Z. öffentl.</i>
-- für Farben- und Textil-Chemie	<i>Z. Farben.</i>

Zeitschrift für das gesammte Brauwesen	<i>Z. Brauw.</i>
— für Spiritusindustrie	<i>Z. Spirit.</i>
— für Zuckerindustrie in Böhmen	<i>Z. Böhmen</i>
— des Vereins für die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches	<i>Z. Zucker.</i>
— des Vereins akadem. geb. Zuckertechniker	<i>Z. akad.</i>
— (allgemeine) für Bierbrauerei und Malzfabrikation	<i>Z. Bierbr.</i>
— für die gesammte Kälteindustrie	<i>Z. Kälte.</i>
— für die gesammte Kohlensäure-Industrie	<i>Z. Kohlensäure</i>
— für die gesammte Textilindustrie	<i>Z. Textil.</i>
— für comprimirte und flüssige Gase	<i>Z. Gase</i>
— für Elektrochemie	<i>Z. Elektr.</i>
— des Vereins deutscher Ingenieure	<i>Z. Ingen.</i>
— des Oberschlesischen Berg- und Hüttenvereins	<i>Z. Oberschl.</i>
— für praktische Geologie	<i>Z. Geol.</i>
— der deutschen geologischen Gesellschaft	<i>Z. geologisch.</i>
— für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen	<i>Z. Bergh.</i>
— für Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel	<i>Z. Unters.</i>

Abkürzungen der Maasse, Gewichte u. s. w.

Meter	<i>m</i>	Hektokilogr. (100 k)	<i>hk</i>
Centimeter	<i>cm</i>	Kilogramm	<i>k</i>
Millimeter	<i>mm</i>	Gramm	<i>g</i>
Cubikmeter	<i>cbm</i>	Milligramm	<i>mg</i>
Hektoliter	<i>hl</i>	Hektowärmeeinh. (100 w)	<i>hw</i>
Liter	<i>l</i>	Wärmeeinheit	<i>w</i>
Cubikcentimeter	<i>cc</i>	Meterkilogramm	<i>mk</i>
Tonne (1000 k)	<i>t</i>	Pferdestärke	<i>Pf.</i>

I. Gruppe.

Chemische Technologie der Brennstoffe.

Holz, Torf, Kohle, Koks.

Torfpresen beschreiben O. Haltenhoff (D. R. P. Nr. 143 822) und H. M. Hansen (D. R. P. Nr. 149 571).

Zur Herstellung von Torfbriketts wird nach E. Helbing (D. R. P. Nr. 139 625) der Rohtorf mit Kalkmilch und Braunstein oder ähnlichen Sauerstoff abgebenden Manganverbindungen vermengt und brikettiert.

Presstorf will K. Lewicki (Oesterr. Bergh. 1904, 519) mit Roherdöl tränken, um einen heizkräftigen Brennstoff zu erhalten.

Zur Entwässerung von Torf auf elektroosmotischem Wege entspr. Pat. 124 509 (J. 1902, 5) wird nach Angabe der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 150 069) die Wirkung des Stromes bei der Elektroosmose durch Zusatz von alkalischen Stoffen u. s. w. unterstützt; es soll dementsprechend in der Zeiteinheit eine wesentlich schneller verlaufende Entwässerung und grössere Trocknung des Torfes erreicht werden. Gleichzeitig soll der Torf insofern verbessert werden, als er beim Nachtrocknen eine dichte Structur annimmt und muscheligen Bruch zeigt (?).

Entwässern feuchter Stoffe durch gleichzeitige Anwendung von Elektroosmose und Pressung. Nach Möller & Pfeiffer (D. R. P. Nr. 154 114) sind Entwässerungszellen säulenartig derart aufeinandergestellt, dass das Gesamtgewicht der auf einer Elektrode stehenden Zellen das zwischen den Elektroden eingeschlossene Gut zusammenpresst. Unter den Zellen befindet sich eine Ausschaltvorrichtung, mit Hilfe deren die ganze Zellensäule um eine Zellenhöhe gesenkt werden kann, zu dem Zwecke, ohne Unterbrechung der entwässernden Einwirkungen auf die Zellen der Säule die tiefste, fertig entwässerte Zelle herauszuziehen und gleichzeitig oben Raum für eine neue, mit feuchtem Gute gefüllte Zelle zu schaffen (?).

Torfbriketts durch Elektrizität. Bei Johnson & Phillips zu Charlton in Kent wurde im Nov. 1903 folgendes Verfahren vorggeführt. Der in den Mooren nach den neuesten Methoden gestochene

Torf wird in Kippwagen zu der nahe gelegenen Fabrikanlage gebracht. Dort wird er in nassem Zustande in eiserne Centrifugen gethan und durch Ausschleudern zunächst in ungefähr zehn Minuten von dem in ihm enthaltenen freien Wasser befreit. Dann werden Elektroden in die Centrifugencylinder eingesetzt, und es wird ein elektrischer Strom durch die Torfmasse geleitet, der das gebundene Wasser zur Verdampfung bringt und den Torf vollständig zu einer pulverähnlichen Masse zerlegt, ohne irgend welche wichtigen Eigenschaften oder Bestandtheile desselben, vor allem seinen Oelgehalt, zu beeinträchtigen. Der zerfallene Torf wird nunmehr durch einen Walzengang nach der Knetmaschine befördert, wo er zu einer plastischen Masse von kittähnlicher Consistenz verwandelt wird, um dann auf mechanischem Wege zum Formapparat gebracht zu werden, wo er unter heissem oder kaltem Druck zu Briketts oder anders geformten Stücken gepresst wird. Durch den Gebrauch erhitzter Walzen und Platten sowie mechanischer Pressen wird die Trocknung erheblich beschleunigt. Dazu bemerkt G. W. Colles (El. World 1904, 100), die Verdampfung von Wasser durch elektrische Erhitzung koste mindestens zehnmal so viel wie durch gewöhnliche. Die Herstellung von 1 t Torfkohle soll nach den jetzigen Methoden 6,3 bis 8,4 Mk., nach dem elektrischen Verfahren 25 bis 42 Mk. kosten.

Verkohlung von Torf. Nach F. Fritz (D. R. P. Nr. 149 959) wird der Rohtorf in einem Retortenraum zwecks Entwässerung, Entgasung und Verkohlung so stark erhitzt, dass er noch die bei einer Temperatur von über 400° entweichenden theerhaltigen Bestandtheile beibehält und in diesem Zustande einer unter Luftabschluss stehenden Presse zugeführt und durch wechselndes Pressen und Lüften von den ihm noch innewohnenden Gasen und Dämpfen befreit wird.

Um Torf u. dgl. zum Meilern geeignet zu machen, will C. Melhardt (D. R. P. Nr. 148 275) den Stoffen durch Behandlung mit eingedickter Sulfitcelluloseabfalllauge Feuchtigkeit entziehen. Sulfitcelluloselauge, die bis zu einem gewissen Grade eingedickt ist, hat die Eigenschaft, nicht hygroskopisch zu sein, d. h. sie entzieht an der Luft stehend letzterer die Feuchtigkeit nicht nur nicht, sondern wird noch consistenter. Bestreicht man aber Stoffe, welche Feuchtigkeit in sich gebunden enthalten, mit Sulfitcelluloselauge, so entzieht dieselbe den Stoffen ihre Feuchtigkeit begierig und wird dünnflüssig. Diese verwässerte Lauge wird dann durch Verdunstung oder auf andere Weise wieder verdickt und kann neuerlich verwendet werden u. s. f. Um die nicht meilerbaren Stoffe zum Meilern geeignet zu machen, begiesst oder bestreicht man sie mit eingedickter Sulfitcelluloselauge oder man legt diese Stoffe in die Lauge hinein. Nach kurzer Zeit entzieht letztere den Stoffen die gebundene Feuchtigkeit, worauf sie zur Behandlung im Meiler geeignet sind (?).

Gasbrenner für Torfverkokungsöfen. Nach C. Laurentius (D. R. P. Nr. 142 251) ist der Boden der Retorte am Auslass für die gasförmigen Destillationsproducte mit napfartigen Vertiefungen

versehen, in welche der Deckel des Auslasses mit Rippen so hineinfasst, dass ein zickzackförmiger Weg entsteht, auf welchen die gasförmigen Destillationsproducte nach der Feuerung gelangen. Dadurch soll eine Erhitzung der Gase vor ihrem Eintritt in die Feuerung erzielt werden.

Herstellung von Torfkoks. Nach G. Bammé (D. R. P. Nr. 151 136) hat der über der Retorte befindliche Fülltrichter oben einen Verschluss *a* (Fig. 1), während die untere zum Ofen führende Oeffnung durch eine Glocke *c* verschliessbar ist. Ist die untere Oeffnung durch die Glocke *c* geschlossen,

Fig. 1.

so kann *a* geöffnet werden und das Füllen kann vor sich gehen. Ist der Trichter gefüllt, so wird *a* geschlossen, die Glocke nach unten gedrückt und der Torf stürzt in den Ofen. Es wird dann die Glocke *c* wieder geschlossen und der Vorgang nach Bedarf wiederholt. Nachdem nun die Retorte gefüllt ist, wird die Feuerungsanlage *d* in Betrieb genommen, und zwar wird hier ein Torffeuer entzündet. Die Hitze steigt den Kanal *e* entlang, führt zu den Zügen *fgh* zum Abzugsrohr *i*, von hier den Kanal *k* entlang und alsdann durch den Fuchs und von da in den Schorn-

stein. Dies Feuer wird so lange unterhalten, bis der Torf dem Verkoken nahe ist und Gase sich absondern. Das nun gewonnene Gas steigt bei *l* in ein Abführungsrohr, geht durch die Theervorlage, durch die Reinigungswerke und wird nun mittels des Ventiles *m* in das Rohr *n* geleitet und durch das vorhandene Feuer der Feuerungsanlage *d* entzündet. Hierbei wird immer auf der geneigten Sohle *o* durch das Anfangsfeuer die grösste stattfindende Hitze erzeugt. Sollte noch eine grössere Hitze erforderlich sein, so kann man noch in den Zug *g* zwei Hilfszuleitungsrohre *p* einführen. Um das Gas leichter zur Entzündung zu bringen, ist noch ein Kanal *q* vorgesehen. Hier wird warme Luft erzeugt und durch das Zuleitungsrohr unter dem Rost entlang nach dem Kanal *e* geführt. Der fertig gestellte Koks wird nun in den Entleerungstrichter *t* geführt. Die Entleerung aus dem Trichter geschieht

vermittels eines Schiebers u , aber erst dann, wenn t durch Schieber s gegen den Ofen abgeschlossen ist. Die Säulchen und die kleinen Mauerteilchen w dienen zur Unterstützung der Schamotteplatten der Retortensohle.

Torfverkohlun g bespricht F. Fischer (Z. Ingen. 1904, 1657). Die Entgasung und Vergasung von Torf zur Gewinnung von Heizgas, Paraffin, Oel, Ammoniak und Methylalkohol bez. Torfkohle wurde bereits von Reece (1849) versucht. Es folgten ausgedehnte Versuche von Wagenmann, Thenius u. a., besonders aber von H. Vohl (1856); nach seinen Angaben ist der Reingewinn sehr gross und grenzt „ans Unglaubliche“. In Wirklichkeit wurden nur Verluste erzielt. Auch das seiner Zeit so viel gerühmte Verfahren von Ekelund¹⁾ wurde als verlustbringend bald wieder aufgegeben. — K. Birnbaum²⁾ schlug bereits vor, die in der Paraffinindustrie gebräuchlichen stehenden Retorten für die Entgasung von Torf zu verwenden. M. Ziegler³⁾ hat dieses Verfahren in mannigfacher Weise verändert und verbessert. Für eine Fabrik mit 12 Oefen bei 900 000 Mk. Anlagekapital werden folgende Angaben gemacht:

Im Jahre werden 40 000 t lufttrockener Torf verkocht und im Durchschnitt erhalten:

14 000 t Torfkohle	35,0 Proc.
160 „ Paraffinschuppen	0,4 „
920 „ Gasöl	2,3 „
200 „ Kreosotöl	0,5 „
160 „ Ammoniumsulfat	0,4 „
240 „ Essigsaurer Kalk	0,6 „
80 „ Methylalkohol	0,2 „
15 760 t	39,4 Proc.

Rentabilitätsberechnung.

Einnahme:		
14 000 t Torfkohle	zu je 40 Mk.	560 000 Mk.
160 „ Paraffinschuppen	„ „ 450 „	72 000 „
920 „ Gasöl	„ „ 100 „	92 000 „
200 „ Kreosotöl	„ „ 40 „	8 000 „
160 „ Ammoniumsulfat	„ „ 220 „	32 000 „
240 „ Essigsaurer Kalk	„ „ 120 „	28 800 „
80 „ Methylalkohol	„ „ 700 „	56 000 „
		<u>848 800 Mk.</u>

Ausgabe:	
40 000 t lufttrockener Torf einschliessl. Amortisation und Moor zu je 5 Mk.	200 000 Mk.
Löhne und Gehälter in der Fabrik	80 000 „
Materialien, Chemikalien, Versicherung u. s. w.	70 000 „
Heizmaterial	15 000 „
Amortisation von 580 000 Mk. mit 10 Proc.	58 000 „
Verzinsung von 200 000 Mk. mit 5 Proc.	10 000 „
Zum Ausgleich	10 800 „
	<u>443 800 Mk.</u>
	Gewinn 405 000 Mk.

Verzinsung des Anlagekapitals von 900 000 Mk. mit 45 Proc.

1) D. R. P. Nr. 53617 und 77 638; Ekelund, Die Herstellung comprimierter Kohle aus Torf (Leipzig 1902).

2) Birnbaum, Die Torfindustrie (Braunschweig 1880) S. 235.

3) J. 1893, 13; 1896, 18; 1899, 28; 1903, 8.

Ein derartiger Ertrag ist völlig ausgeschlossen, im Gegentheil wird meist mit Verlust gerechnet werden müssen.

Torfverkohlung. L. C. Wolff (Z. Ingen. 1904, 889) wiederholt seine sonderbaren Angaben über das Ziegler'sche Verfahren (J. 1903, 10); vor seiner Rentabilitätsberechnung ist zu warnen. Die Zuschrift an die Redact. d. Zft. d. Ver. deutsch. Ingen. 1904, 1657 bedarf für den Fachmann keiner Widerlegung.

Torfbriketts bespricht M. Glasenapp (Riga Indzg. 1903, 270). Durch theilweise oder vollständige Verkohlung des rohen Torfes lässt sich zwar eine entsprechende Vergrößerung seines Heizwerthes erzielen, doch ist die Ausbeute an Brennstoff in Folge des grossen Sauerstoffgehaltes des Torfes und des dadurch verursachten grossen Destillationsabganges in Form meist unverwerthbarer Nebenproducte so gering, dass die Produktionskosten dadurch sehr hohe werden. Wird roher Torf brikettirt, so erhält man wohl grosse Ausbeuten, aber an dem Heizwerthe wird wenig gebessert, er hat keinen höheren Werth als Maschinentorf, wohl aber höhere Produktionskosten. Das Ziegler'sche Verfahren der Herstellung von Torfkohle und Torfkoks hat in Rjedkino vollständig Fiasko gemacht, trotz oder vielleicht wegen der grossartigen Anlage, die über 1 Mill. Rbl. gekostet haben soll. — Die elektrische Torfverkohlung von Jebsen, von welcher eine in Stangfjorden (Norwegen) ausgeführte Anlage im Betriebe sich befindet, kann sich höchstens dort rentiren, wo man über billige elektrische Energie verfügt, wie in Norwegen. — Glasenapp empfiehlt den Torf auf dem Moore in Generatoren zu vergasen und das Gas durch Vermittelung der Gaskraftmaschinen zur Erzeugung von elektrischer Energie zu verwenden, die sich dann auf billigem Wege den Stätten ihres Verbrauches zuführen lässt. Einige elektrische Centralen in Torfmooren sind bereits errichtet, so in Triangel, in Aberby (Schweden) und in Veendam (Holland).

Holzkohlen im Ural. Nach E. Juon (Stahleisen 1904, 1231) werden im Ural jährlich etwa 800 000 cbm Holz verkohlt, davon etwa $\frac{1}{3}$ in gewöhnlichen Rundmeilern und $\frac{2}{3}$ in rechteckigen Meileröfen, ohne Gewinnung von Nebenproducten. Zahlreiche Analysen ergaben folgende Grenz- bez. Mittelwerthe:

Sorten	Meilerkohle				Ofenkohle			
	C	H	O + N	Asche	C	H	O + N	Asche
Birkenkohle von	80,23	1,54	3,15	0,77	70,48	3,15	17,46	0,56
bis	94,26	5,74	11,06	1,52	76,80	3,83	24,14	1,26
im Durchschnitt	87,84	2,94	8,00	1,22	75,04	3,49	19,83	0,90
Fichtenkohle von	80,12	1,25	3,55	0,96	68,41	2,57	12,58	0,96
bis	96,24	3,46	14,34	2,08	82,70	8,56(?)	23,26	1,66
im Durchschnitt	88,12	2,53	8,14	1,21	75,38	4,13	17,17	1,24
Tannenkohle von	88,08	1,25	4,13	1,44	73,12	3,25	19,84	0,72
bis	93,16	4,52	8,35	1,60	73,82	3,82	21,36	1,51
im Durchschnitt	89,71	2,31	6,52	1,40	73,41	3,45	20,63	1,26

In Meilern wird eine Temperatur bis 700°, in Oefen bis 350° erreicht. Versuche ergaben, dass bei den in den Oefen oder in einzelnen Theilen der Oefen bei der Verkohlung stattgehabten Maximaltemperaturen von

etwa + 250°	eine Kohle mit 68,41 Proc. Kohlenstoff	} erhalten wurde.
bei „ + 350°	„ „ „ 75,40 „ „	
„ „ + 450°	„ „ „ 82,70 „ „	

Die Gase, welche bei einer Nachkohlung von Holzkohle in einer Retorte ausgeschieden werden, hatten folgende Zusammensetzung:

			CO	CO ₂	O	CH ₄	H	N
Aus 20 Analysen	Gasgemisch bei Verkohlung von Holz von 65 auf 75 Proc. C	von	30,10	55,60	Spur	2,41	1,21	Spur
		bis	36,22	64,68	„	5,12	3,94	1,23
		im Mittel	33,70	60,31	„	3,24	2,35	0,40
	Desgl. von 75 auf 85 Proc. C (Durchschnitt)	von	22,15	29,16	„	8,00	5,44	—
		bis	30,15	53,00	„	16,06	20,00	—
		im Mittel	28,46	48,16	„	10,15	12,31	—
	Desgl. von 85 auf 92 Proc. C (Durchschnitt)	von	21,3	8,3	„	17,4	37,0	0,0
		bis	27,0	16,2	0,03	21,6	47,6	1,6
		im Mittel	24,49	12,21	Spur	20,36	42,70	0,24
	Desgl. von über 92 Proc. C (Durchschnitt)	von	5,4	0,0	„	5,2	71,2	0,0
		bis	11,2	0,4	„	9,8	83,6	0,9
		im Mittel	9,67	0,4	„	8,70	80,68	0,82

Zu Anfang der Entgasung bestehen also die nicht condensirbaren Gase wesentlich aus Kohlensäure (J. 1880, 417).

Auf die ausführliche Besprechung der physikalischen Eigenschaften der Holzkohle sei verwiesen.

Verkokung der Braunkohle im Zsilthale. Nach A. Semlitsch (Oesterr. Bergh. 1904, 133) ergaben i. J. 1888 ausgeführte Verkokungsversuche Braunkohlenkoks mit bis 4,3 Proc. Schwefel. Es wurde nun eine Koksofenanlage nach Angabe der Oberschlesischen Koks- werke gebaut. Ein Koksofen ist 10,25 m lang, 0,54 und 0,56 m breit und 1,8 m hoch. Eine Füllung beträgt jetzt 70 hk (wasserfrei gerechnet) gewaschene und gestampfte Kleinkohle, wobei aus der trockenen Kohle ausgebracht werden:

51,39 Proc. Stückkoks	} wasserfrei, aus gestampfter Kohle.
7,07 „ Würfelkoks	
2,25 „ Nusskoks	
3,18 „ Griess und Staubkoks	

Eine Charge dauert 42 bis 44 St., worauf der Koks mittels einer elektrisch angetriebenen Stossmaschine ausgestossen wird. — Die aus gewaschener aber nicht gestampfter Kohle erzeugten Koks waren silberglänzend, wenig hart, spröde und spalteten sich leicht in dünne Stängelchen, so dass bei ihrer Benutzung ziemlich viel Kleinkoks entstand,

obschon die Koks in grossen Stücken verladen wurden. Da diese Braunkohlenkoks im Hochofen nicht genügten, so entschloss sich die Urikány-Lupényer Kokswerke-Actiengesellschaft, um festere Koks zu erzeugen, zur Einführung des bekannten Stampfverfahrens bei der Verkokung gewaschener Braunkohle. Nach Einführung dieses Verfahrens wurde mit den Versuchen, die erzeugten Koks beim Hochofenbetriebe zu verwenden, wieder begonnen. Die Koks aus gewaschener und gestampfter Kohle sind grossstückig, sehr fest und spalten sich in stärkeren Stangen als Koks aus nichtgestampfter Kohle. Hinsichtlich der Korngrösse und Festigkeit stehen sie den besten oberschlesischen Kokssorten nicht nach. Obgleich der Schwefelgehalt 3 Proc. beträgt, bei 12,9 Proc. Asche, gibt dieser Braunkohlenkoks, gemischt mit 1,5 Th. oberschlesischen Koks im Hochofen ein gutes Roheisen.

Erhöhung der Verkokungsfähigkeit von Kohlen, besonders von Braunkohlen. Nach A. Custodis (D. R. P. Nr. 150 116) wird die Kohle nach der Mischung mit Gichtstaub oder den sonstigen eisenhaltigen Abfällen (J. 1902, 17) in Kasten gestampft, so dass mit Erz durchsetzte Kuchen erzeugt werden. Es wird in Folge der festgestampften Kuchen eine bessere Wärmeübertragung innerhalb der zu verkokenden Masse erzielt. In Folge der besseren Wärmeübertragung wird das Schmelzen aller Eisentheilchen herbeigeführt, es wird aber auch gleichzeitig erreicht, dass sich der Gichtstaub oder dergl. mit der dasselbe fest umschliessenden Kohle besser vermischt, so dass das geschmolzene Eisen nach dem Erstarren ein zusammenhängendes festes Gerippe bildet, welches die Standfestigkeit des Koks erhöht.

Zur Herstellung von Koksbrickets aus Braunkohlen jeglicher Art wird nach F. Reimers (D. R. P. Nr. 153 507) die Braunkohle in fein vertheiltem Zustande in Pressvorrichtungen gepresst, die so stark erhitzt sind, dass eine Verkokung der Braunkohle eintritt.

Das Zwickauer Steinkohlenrevier hat nach Treptow (J. Gasbel. 1903, 1053) eine Gesamtfläche von 2400 ha, welche theilweise unter der Stadt Zwickau liegt, von hier aus westlich und südlich in ihrer Ausdehnung bekannt ist, während nördlich und östlich die Aufschlüsse das Ende des Steinkohlenbeckens noch nicht erreicht haben. Die Steinkohle wird, abgesehen von minderwerthiger Kohle, wie krem-sige Kohle, Bankkohle, unterschieden in Pech- und Russkohle. Erstere hat Pechglanz, muscheligen Bruch, letztere ist feinfaserig, hat Seidenglanz und färbt stark ab, was bei ersterer nicht der Fall ist. Die Pechkohle hat einen hohen Gasgehalt und eignet sich zum Koken, wie für Gasanstalten. Wenn auch auf einzelnen Flötzen die eine oder die andere Kohle überwiegt, bei grösserer Tiefe tritt die Russkohle gegen die Pechkohle zurück, führt doch selbst das sog. Russkohlenflötz, welches wegen seiner Russkohlenführung in geringeren Teufen seinen Namen erhielt, in grösseren Teufen fast ausschliesslich Pechkohle.

Der Steinkohlenbergbau bei Saarbrücken wird in einer Festschrift zum Deutschen Bergmannstag in Saarbrücken (7. Sept. 1904)

eingehend beschrieben. Die Förderung der Kohlen bez. die Zahl der beschäftigten Bergleute war im Jahre:

	t	Mann
1816	100 319,700	917
1850	593 855,700	4 580
1902	9 493 666,966	42 287
1903	10 067 337,232	44 073

Eine 1884 angestellte überschlägliche Berechnung ergab, dass die bis zu einer Teufe von 1000 m anstehenden Kohlen etwa für 536 Jahre, und, eine Zunahme der Jahresförderung um jährlich 150 000 t oder 2,6 Proc. vorausgesetzt, für 166 Jahre vorhalten werden. Die in den letzten Jahren gemachten günstigen Aufschlüsse, insbesondere auf der linken Seite der Saar, haben indess eine erheblich grössere Ausdehnung der gewinnbaren Steinkohlenmenge ergeben, so dass der Zeitpunkt, bis zu welchem die Flötze durchschnittlich bis zu 1000 m Teufe abgebaut sein werden, in grössere Ferne gerückt werden muss¹⁾.

Das Kohlenvorkommen im Triester Karstgebiete beschreibt A. Iwan (Oesterr. Bergh. 1904, 197).

Das Steinkohlenbecken der belgischen Campine bespricht J. Kersten (Ann. min. 1903, 584). — Beachtenswerth ist nach Schulz-Briesen (Gl. 1904, 722) folgender Vergleich der Flötzhorizonte in Westfalen und der Campine:

Rheinisch-westfälischer Bezirk.				Verhältniss zwischen Kohle und Gestein in Proc.
	Mächtigkeit der Schicht m	Zahl der Flötze		
I. Flammkohle . . .	830	20		3,0
II. Gaskohle . . .	300	10		3,6
III. Fett- und Esskohle .	600	31		3,2
IV. Magerkohle { . .	1050	15		1,0
V. „ { . .	<u>2780</u>			
Campine-Becken. wahrscheinlich bekannt				
I. Flammkohle . . .	620	500	10	1,6
II. Gaskohle . . .	680		12	3,2
III. Fett- u. Esskohle }		680	18	3,5
IV. Magerkohle . . }				
V. „ . .	<u>790</u>	700	7	1,0
	<u>2090</u>			

Das Aninaer Steinkohlenwerk in Ungarn wird besprochen (Berghzg. 1904, 257). Es gehören die Aninaer Steinkohlen zu den reinsten und hinsichtlich ihrer Heizkraft zu den besten Steinkohlen Ungarns.

Kohlen im asiatischen Russland bespricht W. Dill (Berghzg. 1904, 61 u. 92), — Ch. de Tillier (das. S. 525) die Stein-

1) Vgl. F. Fischer: Die Brennstoffe Deutschlands und der übrigen Länder der Erde, S. 78.

kohle in Sibirien und im fernen Osten Russlands; nach Javowsky sind die Flächen der sibirischen Kohlenlager folgende:

Fünf Steinkohlenbecken:

Sudtschensky	133 800 ha
Kusnetzky	4 552 000 „
Iswechskx	45 520 „
Angarsky	68 280 „
Tscheremchowsky	1 138 „

Drei Braunkohlenbecken:

Mittel-Tscheremchowsky	682 800 ha
Okinsky (am Flusslauf des Oka)	227 600 „
Angarsky	682 800 „

Japans Steinkohlen bespricht T. Moukovsky (Berghzg. 1904, 320); darnach ist die Steinkohlenproduction von ganz Japan:

Jahr	Production t	Jahr	Production t
1885	1 315 000	1895	4 767 000
1890	2 598 000	1896	5 020 000
1891	3 169 000	1897	5 188 000
1892	3 177 000	1898	6 696 000
1893	3 317 000	1899	6 722 000
1894	4 261 000	1900	7 429 000

Die Kohlengewinnung mit Schrämmaschinen empfiehlt R. Rieger (Oesterr. Bergh. 1904, 336) als lohnend.

Kohlenlagerung und Selbstentzündung in Gaswerken werden besprochen (J. Gasbel. 1904, 248). Saarkohlen entzünden sich weniger leicht als Ruhrkohlen. Alle besprochenen Selbstentzündungen bezogen sich auf feucht bez. nass eingelagerte Kohlen, welche mit trockenen Kohlen überdeckt waren. (Vgl. J. 1899, 16.)

Heizwerth der Kohlen Ungarns. A. Grittner (Chemzg. 1904, 700 u. 794) kritisirt die Analysen von Konek (J. 1902, 12).

Brennwerthbestimmungen. J. Brame und W. Cowan (J. Chemical 1903, 1230) verglichen verschiedene Calorimeter. Darnach sind die Fehler bei den Verfahren nach Thompson und Thomson ziemlich gross, während die Fischer'sche Methode Resultate gibt, die unter sich gut übereinstimmen, welche aber von den mit der Bombe erhaltenen abweichen. (Offenbar wurde keine vollständige Verbrennung erzielt, was doch nach den gemachten Angaben¹⁾ sehr leicht ist.)

Zur Bestimmung der Schmelzbarkeit der Kohlenasche formt J. Cobb (Eng. Min. 78, 507) aus der fein zerriebenen Asche mit Hilfe von Dextrin Kegel in der Form der Segerkegel, trocknet sie und stellt sie mit Segerkegeln in einen Ofen, in welchem man langsam die Temperatur steigern kann.

Zur Bestimmung des Schwefels in Kohlen oxydirt S. W. Parr (J. Amer. 1904, 1139) die Probe mit Natriumsuperoxyd,

1) F. Fischer: Taschenbuch für Feuerungstechniker, 5. Aufl.

säuert an, versetzt mit Chlorbaryum und schätzt den Schwefelgehalt aus der Trübung. — Pennok (Amer. Gasj. 1904, 45) oxydirt mit Natrium-superoxyd kocht die Lösung mit Baryumchromat, versetzt mit Jodkalium und titrirt mit Thiosulfat zurück.

Die Formen des Schwefels in der Kohle (vgl. J. 1899, 16), ob frei oder als Pyrit haben nach Sommermeier (J. Amer. 1904, 555) Einfluss auf die Brennwerthberechnung nach Dulong (welche bekanntlich ohnehin falsch ist).

Zur Unterscheidung fossiler Kohlen wird nach E. Donath und F. Bräunlich (Chemzg. 1904, Sonderabdr.) 1 Th. Kohlenpulver in einem mit Kühlrohr und Vorlage versehenen Kolben mit 10 Th. einer verdünnten Salpetersäure (1 Th. conc. HNO_3 von 1,40 und 9 Th. Wasser) übergossen und auf dem Wasserbade erwärmt. Bei etwa 70° zeigen reichlich aufsteigende Gasbläschen den Beginn einer Reaction an, die bei weiterem Erhitzen immer lebhafter wird und unter Selbsterwärmung des Reaktionsgemisches bis zur Siedetemperatur zu einem andauernden Aufschäumen des ganzen Kolbeninhaltes führt, welches auch ohne äussere Wärmezufuhr bei Verarbeitung grösserer Mengen stundenlang anhält. Es entweichen grosse Mengen Kohlensäure, die Lösung enthält viel Oxalsäure, wenig Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure. Torf und Holz verhalten sich ähnlich. Cellulose, ebenso Steinkohle werden nicht oder sehr wenig von verdünnter Salpetersäure angegriffen.

Für die Entstehung der fossilen Kohlen stellt E. Donath (Chemzg. 1904, 954) folgende Theorie auf. 1. Braunkohle und Steinkohle sind in der überwiegenden Mehrzahl ihrer typischen Arten in ihrer chemischen Natur vollständig von einander verschieden. 2. Braunkohle kann weder durch eine entsprechend längere Dauer des Verkohlungsprocesses, noch durch Contactmetamorphose in Steinkohle übergehen. 3. Die chemische Zusammensetzung des Materials, aus dem die Braunkohle entstand, war eine wesentlich andere als diejenige, aus dem die Steinkohle entstammt. 4. Es lässt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit sagen, dass das Material zur Steinkohlenbildung entweder gänzlich ligninfrei oder zum mindesten arm an Lignin war. 5. Die bei manchen Steinkohlen besonders stark auftretende Eigenschaft des Backens rührt zum Theil von den Producten der Bituminifikation bei der Bildung der Steinkohle, sowie andererseits von den Abbauprodukten der Proteinstoffe des ursprünglichen Steinkohlenmaterials her, deren Mengen mit dem Stickstoffgehalt, sowie namentlich mit dem Gehalte an organischem oder Constitutionsschwefel zusammenhängen, so dass die Summe der beiden auch mit der Backfähigkeit in gewisser Beziehung steht.

Untersuchung von Gaskohlen auf den städtischen Gaswerken in Berlin. Drehschmidt (J. Gasbel. 1904, 677) beschreibt die Versuchsanlage mit 2 Retorten. Die Elementarzusammensetzung der Kohlen ist nicht maassgebend für ihren Werth als Gaskohlen.

Brikettpressen der Maschinenfabrik Buckau (D. R. P. Nr. 146449), — Anhaltische Kohlenwerke (D. R. P. Nr. 146450),

— J. Simons (D. R. P. Nr. 148 228), — W. v. Heidenstam (D. R. P. Nr. 148 227), — Skodawerke (D. R. P. Nr. 149 932), — W. Schmidt (D. R. P. Nr. 143 238), — H. Boye (D. R. P. Nr. 140 393 u. 153 189), — Werschen-Weissenfelder Braunkohlen-Gesellschaft (D. R. P. Nr. 146 160), — J. Brühl (D. R. P. Nr. 147 414).

Zur Herstellung von Braunkohlenbriketts wird nach W. Neue (D. R. P. Nr. 135 326) die gemahlene Kohle angefeuchtet, mit gebranntem feingemahlenen Kalk gemischt, dann gepresst.

Das Verfahren zur Herstellung von Braunkohlenkoks briketts von F. Reimers (D. R. P. Nr. 153 507) besteht darin, dass man die Braunkohlen zerkleinert und, in ähnlicher Weise wie bei der Herstellung von Torfkohlenbriketts, unmittelbar in hoch erhitzten Pressvorrichtungen einer hohen Temperatur unter Druck aussetzt, so dass eine Verkokung der ganzen Masse während des Pressvorganges eintritt. Durch die hohe Temperatur wird gleichzeitig bewirkt, dass die bituminösen und flüchtigen Bestandtheile, deren Entweichen nach Möglichkeit verhindert wird, sich während des Pressvorganges sofort unter Kohlenstoffausscheidung zersetzen.

Die Kohlenbriketts der International Fuel Comp. (D. R. P. Nr. 152 472) bestehen aus kokenden und nichtkokenden Kohlen mit einem Bindemittel.

Erzeugung wetterbeständiger Briketts. Um nach E. Trainer (D. R. P. Nr. 136 322 u. 144 819) die mit den Abfalllaugen der Cellulosefabrikation als Bindemittel hergestellten Briketts wetterbeständig zu machen, wird das Gemisch von Bindemittel und Kohle auf mindestens 120° erhitzt. Hierbei soll das Bindemittel eine derartige Zersetzung erfahren, dass die Briketts der Einwirkung von Feuchtigkeit widerstehen können.

Als Bindemittel für Kleinkohle u. dgl. empfiehlt G. Charles (D. R. P. Nr. 144 630) Mehlbrei mit 25 Proc. Leinsamenmehl.

Zur Herstellung von wasserbeständigen Briketts wird nach A. E. Tucker (D. R. P. Nr. 138 303) das Mark der Sago-palme zerkleinert, in Wasser eingeweicht und erhitzt, wodurch eine gleichmässige Emulsion entsteht, die dem gemahlenden Brennstoffe zugesetzt wird.

Zum Brikettiren von Brennstoffklein will L. Jousbasseff (D. R. P. Nr. 144 948) den Brennstoff vor dem Mischen mit Cement durch eine Vorröstung auf 100 bis 600° derartig vorbereiten und verändern, dass er sich dem Cement gegenüber gleichmässig verhält und die Briketts im Feuer nicht mehr zerfallen. So soll einem Anthracitklein durch eine derartige Vorröstung die Eigenschaft des Zersplitters genommen, und aus sauer reagirendem Rohmaterial, wie z. B. Braunkohlenklein, die sauren Bestandtheile durch das vorherige Erhitzen ausgetrieben werden. Es darf dem Gemische von Kohle und Cement nur so viel Wasser zugesetzt werden, wie zur Abbindung des Cementes selbst nothwendig ist. Die Erhöhung des Aschengehaltes durch den Zusatz des

Cementes soll dadurch wieder ausgeglichen werden, dass dem Gemisch kohlenstoffhaltige Substanzen von hohem Heizwerth, beispielsweise Naphtarückstände oder dgl., zugefügt werden.

Schmelzkessel für Pech und andere Brikettirungsmittel von F. Haeming (D. R. P. Nr. 154 489) wird mit überhitztem Wasserdampf geheizt.

Steinkohlenpechuntersuchung. E. Donath und M. Asriel (Chem. Rev. 1903, Sonderabdr.) behandelten die drei Pechsorten nacheinander mit Lösungsmitteln:

	Weichpech	Mittelpech	Hartpech
	Proc.	Proc.	Proc.
Petrol-Aether-Extract	25,05	15,14	15,51
Benzol-Extract	44,98	40,03	39,46
Schwefelkohlenstoff-Extract	6,57	7,10	15,21
Rückstand	22,82	38,06	29,39

Die Elementar-Analyse des Rückstandes ergab:

C	89,2 Proc.
H	2,3 „
N	0,70 „
Asche	0,67 „

Zieht man die Summe von 100 ab, erhält man als Differenz $O = 7,13$ Proc.

Zur Untersuchung von Steinkohlenbriketts auf den Gehalt an Bindemittel, bez. Halbweichpech behandeln E. J. Constam und R. Rougeot (Z. angew. 1904, 845) die Probe mit Schwefelkohlenstoff. Da der Gehalt der untersuchten Peches an schwefelkohlenstofflöslicher Substanz im Mittel rund 76 Proc. beträgt, da ferner angenommen wird, dass ein gutes Brikett nicht unter 7 Proc. Pech enthalten soll, so sind Briketts, die weniger als 5 Proc. Schwefelkohlenstoffextract geben, als solche zu bezeichnen, die einen ungenügenden Pechzusatz bekommen haben.

Bindemittel für Steinkohlenbriketts bespricht R. Schorr (Eng. Min. 77, 563), ohne etwas Neues zu sagen.

Die Herstellung kleinstückiger Briketts beschreibt ausführlich Steger (Stahleisen 1904, 1313).

Zur Herstellung eines festen Brennstoffes aus Petroleum, Schwefelsäure und Kalk löst J. C. Bern trop (D. R. P. Nr. 139 623) Harz in Petroleum auf, versetzt die Lösung mit der zur Zersetzung des Harzes erforderlichen Menge concentrirter Schwefelsäure, verreibt alsdann nach genügender Einwirkung der Schwefelsäure auf das Harz die Masse mit Kalkhydrat und presst die Mischung in Formen.

Anthracitkohlen schlamm, Anthracitkohlengrus, Anthracitkohlenstaub wird nach C. Hocke (D. R. P. Nr. 153 878) mit geringen Theilen bituminöser Kohle zusammen in rotirenden Brennöfen behandelt, in denen während des Erhitzens die Anthracitkohlentheilchen durch das Bitumen der bituminösen Kohlenzusätze zusammenballen.

Künstliche Kohle aus Fäkalien und Abfallstoffen. Nach M. Goffin (D. R. P. Nr. 144 629) werden Fäkalien getrocknet und mit einem kleisterartigen Brei untermischt, welcher aus Papier- und Stoffabfällen durch Behandlung mit Schwefelsäure gebildet wird (?).

Zur Herstellung eines Brennstoffes wird nach M. Kettenberger (D. R. P. Nr. 150 321) der Inhalt der Wampen (Magen) von Schlachthieren durch Pressen entwässert und darauf zur Wirksammachung der in ihm enthaltenen Bindemittel (Verkleisterung der vorhandenen Stärke) erhitzt.

Zur Herstellung eines die Verkokung magerer Kohlen ermöglichenden Bindemittels wird nach D. de Vulitch (D. R. P. Nr. 150 542) Steinkohlentheer, welcher durch vorausgegangene Destillation in bekannter Weise von Ammoniakwasser und gänzlich oder theilweise von Leicht- und Schwerölen befreit worden ist, bei hoher Temperatur mit Kalk versetzt.

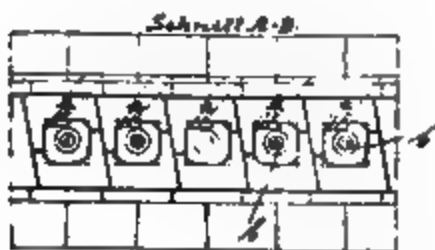
Regenerativ-Koksöfen mit Verbreiterung des Kammerquerschnittes nach der Koksandrückseite, bei welchem die Heizgase den einen Theil der Heizwand in steigender, den anderen in fallender Richtung durchziehen. Nach H. Koppers (D. R. P. Nr. 150 117) werden die Ofenhälften so eingetheilt, dass die breitere Ofenseite weniger, die schmalere Ofenseite mehr Heizzüge erhält, so dass der breiteren Ofenseite dieselbe Wärmemenge auf geringerem Raum zugeführt wird. So erhält z. B. die breitere Seite 13, die andere Ofenseite 17 Heizzüge. Die Theilung des Ofens liegt dann nicht mehr in der Mitte, sondern rückt zur breiteren Seite. Dadurch wird erreicht, dass die Garung des Kohlekuchens gleichmässiger erfolgt und die Wärmeausnutzung vollständiger ist.

Liegender Koksöfen mit zwei Reihen senkrechter Heizkanäle in jeder Ofenzwischenwand und einem oberen, unterhalb der Ofendecke

Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4.



liegenden Verbindungskanäle für die Heizzüge von H. Koppers (D. R. P. Nr. 152 226) ist dadurch gekennzeichnet, dass der Verbindungskanal in der Mittelwand ausgespart ist.

Koksöfen mit senkrechten Heizzügen. Nach H. Koppers (D. R. P. Nr. 152 994) sind die in dem Widerlagstein c (Fig. 2 bis 4)

angeordneten Lufteintrittskanäle a so eingerichtet, dass die eintretende Luft sich in kreisender Richtung aufwärts bewegt und das durch die Düsen b einströmende Gas umhüllt. Zu diesem Zweck sind die Kanäle a nicht nur gegen die wagrechte Ebene, sondern auch gegen die senkrechte Ebene durch die Mitte der Heizwand schräg geneigt, so dass der eintretende Luftstrom ausser der aufsteigenden Richtung auch später in Folge der ständigen Ablenkung durch die Wände der Heizzüge eine kreisende Richtung erhält. Der Luftstrom bewegt sich also in einer Schraubenlinie an den Wänden der Heizzüge aufwärts. Dadurch soll bewirkt werden, dass die vollständige Vereinigung des Gases und der Luft erst in dem oberen Theile der Heizwände erfolgt, wodurch insbesondere bei dem Betriebe mit hoch vorgewärmter Luft eine allzu starke Erhitzung der unteren Theile der Heizwände und ihre vorzeitige Abnutzung vermieden wird.

Liegender Koksöfen mit senkrechten Heizzügen und unter diesen liegendem Gasvertheilungskanal nach Patent 135 827 von

Fig. 5.

Fig. 6.

H. Koppers (D. R. P. Nr. 154 540) ist dadurch gekennzeichnet, dass die zwischen dem Gasvertheilungskanal und den senkrechten Heizzügen herausziehbar angeordneten Düsen bei unterkellerten Öfen durch Oeffnungen im Bodenmauerwerk zugänglich gemacht sind. Fig. 5 u. 6 zeigen in zwei Schnitten einer unterkellerten Ofenanlage, wie viel leichter und sicherer die Bedienung der Düsen d von unten her durch die kurzen Rohre unter den Gaskanälen a erfolgt, als wie durch die jetzt überflüssig gewordenen Oeffnungen b von oben her.

Luft- und Gaszuführung für liegende Koksöfen. Nach

F. J. Collin (D. R. P. Nr. 154 526) findet eine gleichmässige Zuführung von Gas und Luft in den gemeinsamen Verbrennungsraum und eine gleichmässige Beheizung der Ofenkammern dadurch statt, dass in dem Kanal bez. Raum unter den senkrechten Heizkanälen f (Fig. 7 u. 8) nach der Aussenwand hin laufende wagrechte oder schwach ansteigende Kanäle a angeordnet sind, an welche die üblichen Gasvertheilungsrohre b , welche von der Hauptleitung c abzweigen, angeschlossen sind. Die Kanäle a sind in von unten nach oben abnehmender Länge angeordnet, so dass die verschiedenen Gasströme in den unter den senkrechten Kanälen f entlang laufenden Kanälen gleichmässig vertheilt zur Verbrennung gelangen. Das Gas soll also bis zur Austrittsstelle der Kanäle ohne Luft in den Ofen geführt werden. Neben, über oder unter den feuerfesten nur gasführenden Kanälen a liegen ähnliche Kanäle d (rechts),

mit welchen die aus dem Fundamentgewölbe kommenden Luftpfefen in Verbindung stehen. Die Luftkanäle münden neben den Gaskanälen *a*.

Fig. 7.

Von den nebeneinander liegenden Austrittsstellen beider Kanäle steigt nun Luft und Gas gemeinschaftlich in die senkrechten Wandkanäle *f*, wo das Gas zur Verbrennung gelangt und zwischen den Ofenwänden emporggeführt wird, um als Abhitze durch die über dem Ofen angeordneten Kanäle abzuziehen. Es wird durch diese Anordnung neben der gleichmässigen Erhitzung der Ofenkammern auch noch ein gleichmässiger Druck in allen Wandkanälen erzielt, um einerseits das Austreten von Gas aus den Ofenkammern zu vermeiden, andererseits eine möglichst grosse Gasersparniss bei Erhitzung der Oefen zu erreichen.

Fig. 8.

Koksöfen mit Wandbeheizung nach Art der liegenden Koksöfen mit senkrechten Heizzügen von M. Kuhlemann (D. R. P. Nr. 154 488) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Heizzüge nicht senkrecht verlaufen, sondern aus mehreren schrägen, abwechselnd nach der einen oder der anderen Seite geneigten Theilen zusammengesetzt sind, so dass die aufsteigenden Heizgase einen Zickzackweg beschreiben. Vom Rohre *R* (Fig. 9 S. 20) aus werden die Heizgase durch die Düsen *d* an verschieden lang eingebauten Gasführungsflächen hergeleitet und treten in Folge dessen in gleichen Mengen getrennt in sämtliche Zickzackkanäle ein, nachdem sie sich vorher mit aus den Oeffnungen *t* strömender vorgewärmter Luft gemischt haben. Das Verbrennungsproduct von Luft und Gas zieht, nachdem es seine Wärme an die Ofenwandungen durch die ihm sich darbietende grössere Heizfläche und durch die seine Geschwindigkeit verringernden Zickzackwege in bedeutend höherem Maasse

abgegeben hat als bei den gebräuchlichen senkrechten Kanälen, durch die Züge v und Kanäle m in den Hauptkanal K ab. Die Verbrennungs-

Fig. 9.

Schmelzkanal *Kohlenkanal*

luft wird durch Kanäle n in den Sohlkanal s und von hier durch Öffnungen t den durch Düsen d einströmenden Gasen zugeführt.

Beschicken von Koksöfen. Nach J. F. Wilcox (D. R. P. Nr. 149 657) soll die den Öfen eingerammte Beschickung nicht aus einem einzigen festen Block bestehen, sondern in der Weise geteilt werden, dass man durch die Beschickung Kanäle führt, welche bis zur Beschickungsoberfläche reichen, um den bei der Verkokung sich bildenden Gasen einen freien Durchgang zu schaffen und zu verhindern, dass sie sich mit Gewalt einen Ausweg bahnen, was zumeist die Bildung von schwammigem Koks verursacht.

Kohlenstampfmaschine mit in bewegten Schlitten gleitenden Stampferstangen von Meguin & Cp. (D. R. P. Nr. 148 156).

Einrichtung an Ent- und Vergasungsöfen, um zur Erhöhung der Ausbeute an Gas oder Nebenerzeugnissen, wie Theer und Ammoniak, den Öfen Dampf, Kohlengase o. dgl. von einem oder mehreren Rohren zuzuführen. Nach Th. v. Bauer (D. R. P. Nr. 147 974) erfolgt diese Zuführung in die Ent- oder Vergasungsräume durch die Fugen der keilförmig gestalteten Steine, wobei die Dämpfe, Kohlengase o. dgl. zu diesen Fugen durch geeignete Durchbohrungen oder Aussparungen, welche in den Steinen angeordnet sind, zugeleitet werden.

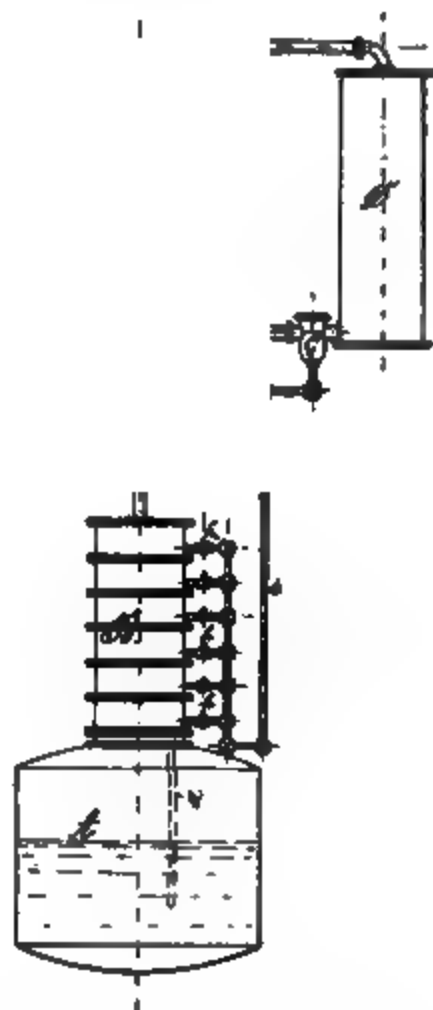
Benzolgewinnung in Kokereien¹⁾. Zum Abdestilliren von Benzol aus dem Waschöl empfiehlt A. Kunow (D. R. P. Nr. 147 734)

1) Vgl. F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe, Bd. 2, S. 133 u. 159 (Braunschweig 1901).

eine Destillirblase *A* (Fig. 10) mit Colonnenaufsätzen *B* und Dephlegmator *D*. Die in *A* befindliche Dampfschlange bringt das Rohbenzol zum Sieden, die Dämpfe steigen in die Colonne *B* und geben hier zum Theil die mitgerissenen, schwer siedenden Bestandtheile ab, welche durch das Ueberlaufrohr *a* wieder in die Blase zurückfließen. Die leichteren Dämpfe werden durch *r* in den Dephlegmator *D* geführt und geben hier nochmals die schwerer siedenden Bestandtheile ab, während die eigentlichen reinen Dämpfe nunmehr zur Condensation in einen Kühler geleitet werden, aus welchem sie in einen Vorrathsbehälter abfließen. Das im Dephlegmator niedergeschlagene Product sammelt sich in *C* und fließt durch *s* in die Colonne zurück. Die Höhe der Einführung dieses Productes in die Colonne ermöglicht in einfachster Weise eine Fractionirung des zu destillirenden Products. Je höher die Einführung durch die Stellung der Hähne *k* bewirkt wird, desto niedriger siedend sind die übergehenden Bestandtheile, und umgekehrt. — Die Einrichtung eignet sich auch zur Verbindung mit einer Destillir-einrichtung, so dass eine ununterbrochene Fractionirung möglich ist. Bei Verwendung dieses Apparates (Fig. 11 S. 22)

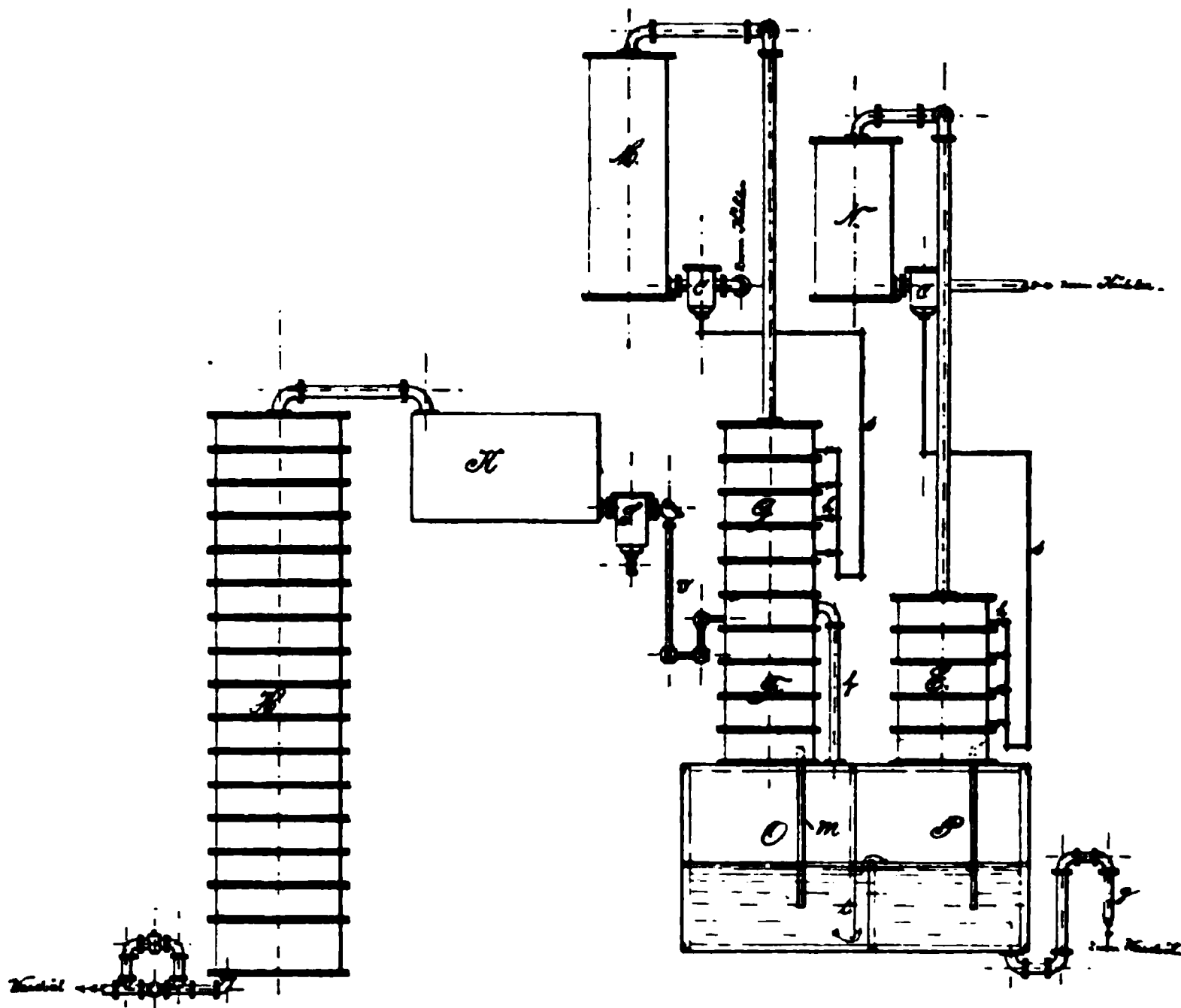
verfährt man beispielsweise in der Art, dass man mit-Benzol gesättigtes Waschöl in der Hirzelcolonne *H* abtreibt und den Abtrieb in einen Kühler *K* mit Scheidekasten *S* leitet. Anstatt nun diesen Abtrieb für sich zu einer Blasenfüllung zu sammeln, bringt man denselben continuirlich durch *v* in einen durch Dampfschlange heizbaren Colonnenaufsatz *F*, aus welchem die niedrig siedenden Dämpfe nach oben in den Colonnenaufsatz *G* entweichen, wo sie durch den Rücklauf aus dem Dephlegmator *M* in oben beschriebener Weise fractionirt werden. Das durch *G* und *F* und durch das Ueberlaufrohr *m* nach unten fließende Product hat immer noch niedrig siedende Bestandtheile, welche in der Blase *O* nochmals mit einer Dampfschlange in Berührung kommen. Die hier sich bildenden Dämpfe entweichen durch *f*, treten sogleich in die Colonne *G* ein und steigen dann mit nach oben in den Dephlegmator *M*. — Der sog. Blasenrückstand kann unter der Scheidewand *t* der Blase *O* hinweg nach *P* gelangen und wird hier wieder der Einwirkung einer Dampfschlange ausgesetzt. Die entweichenden Dämpfe gelangen in den Colonnenaufsatz *E* und werden hier wieder durch den

Fig. 10.



aus dem Dephlegmator *N* kommenden Rücklauf fractionirt. Das Waschöl fliesst ständig aus *P* bei *g* ab und vereinigt sich mit dem aus *H* abfließenden Waschöl, um wieder zum Waschen des Gases verwendet zu werden.

Fig. 11.



werden. An Stelle der Hirzelcolonne *H* könnte jede beliebige Destillirvorrichtung eingeschaltet werden. — Selbstredend kann die Apparatur noch verlängert werden, um auch noch Xylol und Solventnaphta auf demselben Wege zu gewinnen.

Die Inbetriebsetzung einer Unterfeuerungs-Koksofenanlage mit Nebenproductengewinnung bei schwer backender Kohle beschreibt eingehend A. Czermak (Oesterr. Bergh. 1904, 485).

Koksofengase. Im Ostrau-Karwiner Revier stehen 1645 Koksöfen, von denen 1193 mit und 452 ohne Nebenproductengewinnung eingerichtet sind. Von den Theeröfen sind 180 Otto'sche Unterfeuerungsöfen, während 1013 nach System Otto-Hoffmann gebaut sind. Auf drei Werken werden grosse Kraftanlagen mit Koksofengas betrieben (vgl. Stahleisen 1904, 1037) folgender proc. Zusammensetzung:

Koksanstalt	Theresien- schacht	Karolinen- schacht	Johannes- schacht
Zahl und System der Oefen	120 Otto- Hoffmann	210 Otto- Hoffmann	152 Otto- Hoffmann
CO ₂	4,2 bis 5,0	4,2	5,7
Schwere Kohlenwasserstoffe . .	1,0 „ 2,0	1,0	1,6
O	0,3 „ 1,2	0,2	0,6
CO	4,0 „ 5,2	8,1	9,0
H	27,0 „ 46,0	43,2	40,1
CH ₄	14,0 „ 29,0	32,8	22,8
N	20,0 „ 40,0	10,5	20,2
S	0,25	—	—

(Der hohe Stickstoffgehalt zeigt, dass viel Luft angesaugt wurde.)

Kokerei in Amerika. Während früher in Amerika nur die Bienenkorbböfen verwendet wurden, verbreiten sich seit 1893 die Koksöfen mit Gewinnung der Nebenproducte. Anfangs wurden nur Semet-Solvay-Oefen gebaut, dann besonders Otto-Hoffmann-Oefen und einzelne Bienenkorbböfen mit Absaugung von Newton.

Giessereikoks in Amerika. Eine grosse amerikanische Giesserei verlangt einen 72stündigen Bienenkorbböfenkoks mit 56 Proc. Porenraum; dabei soll die Feuchtigkeit nicht über 1,5 Proc., die flüchtigen Bestandtheile nicht über 3,5 Proc., der Kohlenstoffgehalt nicht unter 86 Proc., der Schwefelgehalt nicht über 0,75 Proc. und der Aschengehalt nicht über 11,5 Proc. betragen. — Nach Simmersbach (Gl. 1904, 1214) dient im Cupolofen der Koks in erster Linie zur Erzeugung von Wärme; eine vollständige Verbrennung zu Kohlensäure vermehrt aber den Abbrand des Gusseisens. Dichter Koks erleichtert die Bildung von Kohlensäure, für Giessereizwecke ist also ein Koks mit möglichst dichtem Gefüge zu verlangen. Die Forderung der Amerikaner nach Koks mit 56 Proc. Porenraum ist daher nicht richtig; der Porenraum sollte nicht 40 Proc. überschreiten und sich mehr 25 Proc. nähern, besonders verdient gestampfter Koks den Vorzug. Für die Dichtigkeit eines Kokses bietet die Schwere nicht immer einen sicheren Anhalt, da Menge und Art der Asche eine Rolle spielen. Von zwei Kokssorten mit verschiedenem spec. Gewichte gibt der schwerere gleichmässigere Hitze und schmilzt mehr Eisen herunter als leichter Koks. Die verlangte Feuchtigkeitsgrenze von 1,5 Proc. ist für Bienenkorbkoks möglich, aber für abgelöschten Ofenkoks unhaltbar. Es wäre besser, den Koks, anstatt ihn zu löschen, in einer Grube unter Koksgrus abkühlen zu lassen. Der Gehalt an flüchtigen Bestandtheilen hängt von der Garungsdauer und der Temperatur ab; ein dichter Koks mit 84 Proc. Kohlenstoff ist besser als ein weicher mit 86 Proc. Wesentlich ist die Art der Asche; ist diese nicht selbstschmelzend, sondern benöthigt sie einen Kalkzuschlag, so ist

eine bestimmte Koksmenge zum Schmelzen der Schlacke nöthig. Ein Vergleich der Asche von schlesischem und Connellsville-Koks zeigt, dass der schlesische Koks keinen Zuschlag erfordert, der andere aber auf 100 k etwa 20 k Kalk, der seinerseits rund 5,7 k Kohlenstoff zum Schmelzen braucht. Aschenreiner Koks weist auch sonstige technische Vortheile auf; guter Giessereikoks sollte nicht mehr als 7 Proc. Asche haben. Durchführbar sind folgende Anforderungen: Grossstückig und hart, dicht und schwer, Nässe bei gutem Koks unter 4 Proc., sonst bis 6 Proc., Asche unter 7 Proc. bis 9 Proc., Schwefel bei guten Sorten unter 1 Proc., bei gewöhnlichen bis 1,5 Proc.

Die Bewerthung von Hochofen- und Giessereikoks bespricht O. Simmersbach (Stahleisen 1904, 157 u. 796). Die Festigkeit des Koks bez. die Härte der Kokssubstanz ist wesentlich, damit beim Transport möglichst wenig Staub abfällt. Die Menge des Koksstaubs am Empfangsorte sollte höchstens 6 Proc. betragen. Welch grosser Schaden den Hochofenwerken durch den Koksabrieb erwachsen kann, lehrt die Rechnung, dass sich mit 100 t Giessereiroheisen bei 120 t Koksverbrauch und einem Kokspreis von 25 Mk. f. d. Procent Koksstaub ein Geldverlust von $(120 \cdot 25) : 100 = 30$ Mk. verknüpft, d. h. einem Hüttenwerk mit drei Hochöfen von solcher Tagesproduction kostet jedes Procent Koksabrieb jährlich über 32 000 Mk. Auch im Hochofen soll beim Niedergehen der Gichten möglichst wenig Koks abbröckeln bez. abgerieben werden. — Koks sollte stets nach Analyse bez. Prüfung bewerthet werden.

Koks zu Giessereizwecken bespricht F. Schreiber (Stahleisen 1904, 521). Die Angaben über die Verbrennungsvorgänge im Cupolofen sind nicht richtig. (Vgl. J. 1879, 72.)

Erdöl, Paraffin.

Erdöl in Wietze. Nach Th. Rosenthal (Braunk. 1904, 535) sind die Bohrlöcher meist 150 bis 200 m, selten bis 500 m tief; täglich werden dort etwa 700 Fass Rohöl gewonnen. Es soll eine Raffinerie errichtet werden, in der das leichtere Oel von 0,885 spec. Gew. weiter verarbeitet wird. Dieses Oel liefert etwa 4 bis 5 Proc. Benzin, 30 Proc. Leuchtpetroleum, 40 Proc. Gasöl und wird eine Ausbeute von 3,5 Proc. Paraffin ergeben. Das leichte Oel wird in den tieferen und das schwerere, was 0,940 spec. wiegt, in den oberen Schichten erbohrt.

Erdöl in Deutschland bespricht Hoyer (J. Gasbel. 1904, 763). Die meisten Bohrlöcher bei Wietze liefern nur etwa 8 Wochen Oel. Die Gewinnaussichten vieler Bohrgesellschaften sind gering. Im Vergleich zu Oelheim hat die Oelgewinnung in Wietze bedeutend zugenommen:

Jahr	Erdölproduction des Deutschen Reichs		Erdölförderung in der Provinz.			
	Menge in t	Werth in 1000 Mk.	Oelheim		Wietze	
			Menge in t	Werth in 1000 Mk.	Menge in t	Werth in 1000 Mk.
1892	14 527	880	758	97	826	70
1895	10 751	963	723	105	886	80
1898	25 989	1578	805	112	1 740	170
1899	27 027	1578	869	117	2 536	249
1900	50 357	3726	689	96	27 042	2339
1901	44 095	2950	832	112	23 266	1732
1902	49 275	3351	723	58	28 797	2283

Galizisches Erdöl. Bei Boryslaw sind neue, sehr ergiebige Bohrlöcher niedergebracht.

Die Naphtaproduction der Hauptproduktionsländer seit dem J. 1859 betrug, wie die „Hamb. Nachr.“ dem „Westnik Finanssow“ entnehmen, in Tonnen (à 1000 k):

Jahre	Ver. Staaten	Russland	Oesterr.-Ungarn	Rumänien	Deutschland
1859	264	—	—	—	—
1860	66 000	5 000	—	3 613	—
1865	329 696	9 340	—	5 013	—
1870	694 418	28 728	—	10 590	—
1875	1 605 452	136 240	—	15 100	781
1880	3 469 768	358 300	—	16 400	1 399
1885	2 885 360	1 909 380	—	22 000	5 815
1890	6 048 593	3 979 510	91 650	41 670	15 226
1895	6 981 780	7 056 537	214 810	76 000	17 051
1896	8 046 768	7 106 220	339 765	80 000	20 395
1897	7 982 768	7 831 636	309 626	110 000	23 303
1898	7 308 074	8 226 438	323 142	180 000	25 989
1899	7 554 928	8 961 067	316 384	250 000	27 027
1900	8 329 279	9 833 820	326 334	250 000	50 375
1901	9 158 372	11 242 249	452 200	270 000	44 095

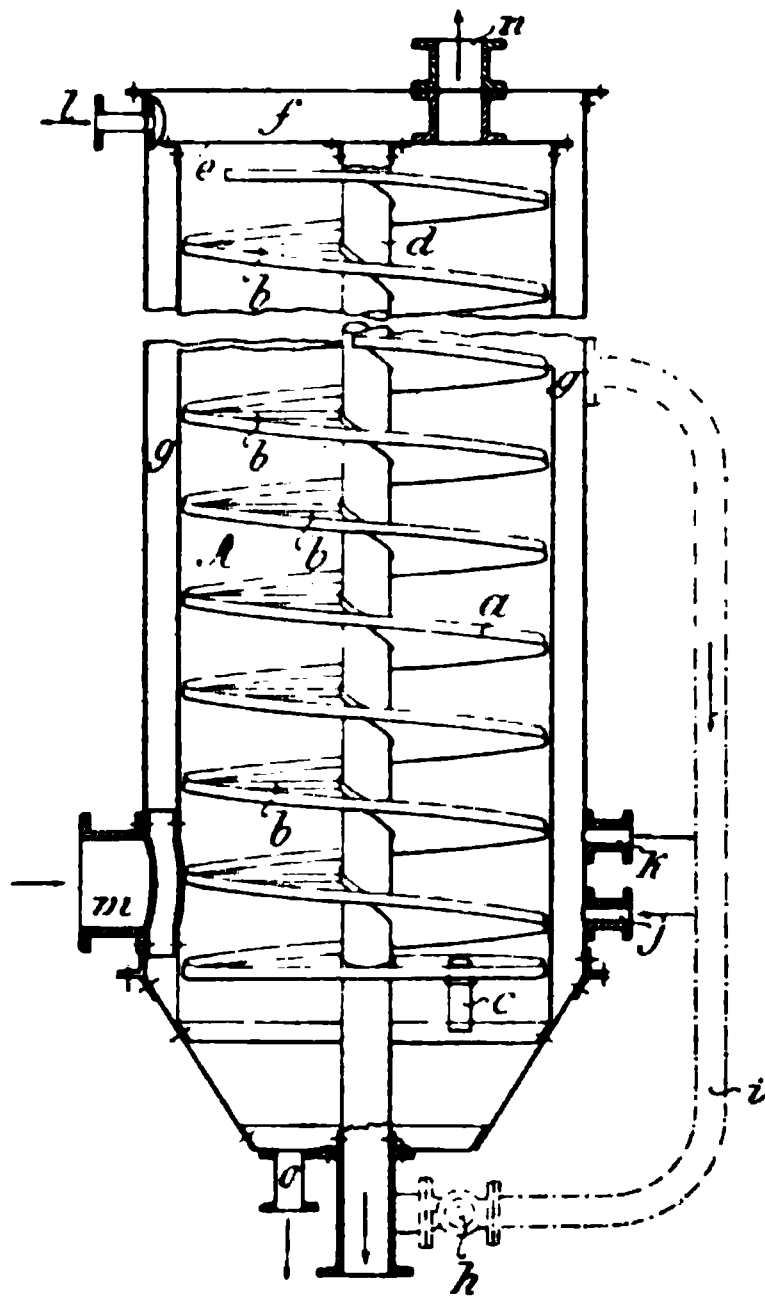
Im Jahre 1902 betrug die gesammte Weltproduction rund 23,5 Millionen Tonnen. Davon entfielen auf Russland 51 Proc., auf die Vereinigten Staaten 40,2 Proc., und der Rest von 8,8 Proc. vertheilte sich auf Canada, Peru, Oesterreich-Ungarn, Rumänien, Deutschland, Italien, Ostindien, Japan, Sumatra, Java, Borneo und Frankreich.

Bestimmung der Verunreinigungen im Erdöl. R. Nettel (Chemzg. 1904, 867) schlägt zur raschen Bestimmung von Wasser und Bohrschlamm im Erdöl folgendes Verfahren vor: Man bestimmt die Verdünnung, die eine Salzsäure von bekannter Concentration beim Schütteln mit wasserhaltigem Rohöl erfährt. Hierdurch ermittelt man den Wassergehalt. Der Schlamm kann durch Filtriren eines Rohöl-Benzingemisches und Wägen bestimmt werden.

Zum Festmachen von Erdöl oder Spiritus empfiehlt E. Raynaud (D. R. P. Nr. 151 594) mit 500 bis 600 Proc. Wasserglas beschwerte Natronseife.

Der Apparat zur fractionirten Destillation von Erdöl von Ph. Goldstern (D. R. P. Nr. 151 415) besteht aus einer Colonne, welche in bekannter Weise mit einer vom Deckel bis nahe an den Boden reichenden Schnecke zum Zurückleiten des Condensats nach der Destillirblase sowie mit einem Doppelmantel versehen ist, in welchen

Fig. 12.



ein Heiz- bez. Kühlmittel eingeleitet wird. Ausserdem sind Rohransätze für die Zu- und Ableitung der Erdöldämpfe vorgesehen. Die Schnecke *A* (Fig. 12) ist mit einem aufstehenden Rand *a* versehen und trägt stellenweise Leisten oder radiale Rippen *b*, deren Höhe geringer als jene des Randes *a* ist. Die unterste Windung der Schnecke ist mit einem Abflussrohr *c* versehen. Conaxial mit der Schnecke ist ein Rohr *d* angeordnet, welches den Boden der Colonne durchsetzt und oben in den Deckel *e* derselben mündet, dessen Hohlraum *f* mit dem Mantelhohlraum *g* der Colonne in freier Verbindung steht. Ein durch einen Hahn *h* abschliessbares Rohr *i* stellt eine weitere Verbindung zwischen dem Rohr *d* und dem Mantelhohlraum *g* her und hat den Zweck, das in den Mantelhohlraum eintretende Heizmittel vollständiger ausnutzen zu können. Die Rohr-

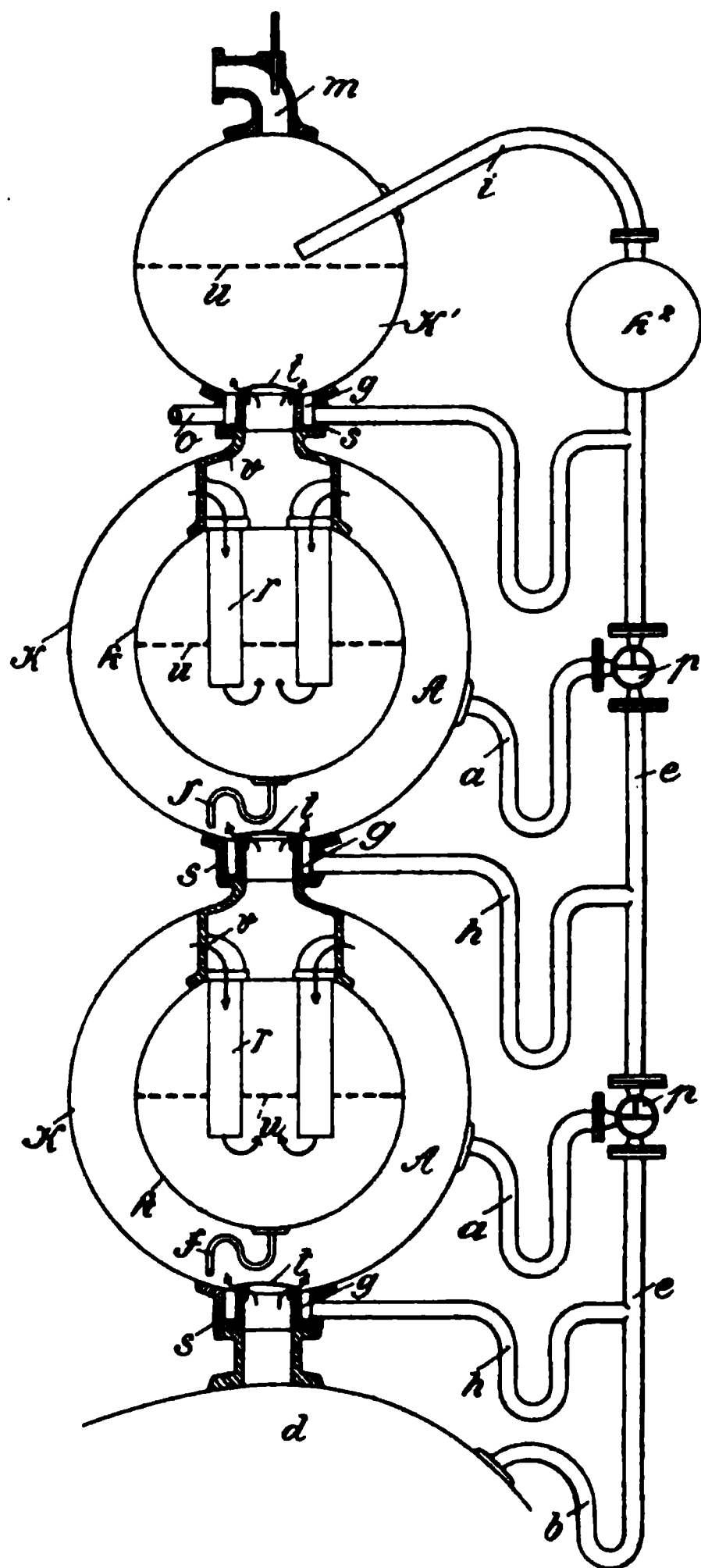
ansätze *j* und *k* dienen zum Einleiten von Wasser bez. von Dampf, welche den Mantelhohlraum, den Deckelhohlraum und das mittlere Rohr *d* durchströmen und durch das Rohr *l* abgeleitet werden, nachdem sie den Colonneninhalt auf die jeweils erforderliche Temperatur gebracht haben. — Durch das weite Rohr *m* werden die von dem zu fractionirenden Erdöl herrührenden Dämpfe eingeleitet. Durch das den Doppeldeckel durchsetzende Rohr *n* ziehen die nicht condensirten Antheile zu einer Condensationsvorrichtung ab, und durch das in den Colonnenboden eingesetzte Rohr *o* fliesst das Condensat ab, welches dem Verdampfungskessel wieder zugeführt wird. — Angenommen, es handele sich um das Fractioniren von Rohbenzin und man beabsichtige, als erste Fraction die bis zu 40°, als zweite die bis zu 70° siedenden Bestandtheile auf-

zufangen. Rohbenzin enthält bekanntlich Antheile, die bei 30° sieden, bis hinauf zu solchen, die etwa bei 150° sieden. Man erhitzt das Rohbenzin zum Sieden und leitet die Dämpfe, welche eine Temperatur von ungefähr 150° besitzen, bei m in die Colonne. Vorher ist der Zufluss von Heizwasser und -Dampf so geregelt worden, dass die Petroleumdämpfe im oberen Theil der Colonne auf eine Temperatur von 40° gebracht werden. Hierbei bleiben bloss die leichtestflüchtigen Antheile dampfförmig und ziehen durch das Rohr n in eine geeignete Condensationsvorrichtung ab. Alle übrigen Antheile condensiren sich in dem oberen Theile der Colonne auf der Schnecke A und fließen langsam über dieselbe herab, wobei ihre Bewegung durch die Leisten b verlangsamt wird, indem sich vor dem Weiterfließen immer so viel Flüssigkeit ansammeln muss, bis ihre Oberfläche die Höhe der Rippe erreicht. Hat das Condensat die untere Windung der Schnecke erreicht, so fließt es durch das Rohr c auf den Boden der Colonne und von diesem durch das Rohr o in den Siedekessel zurück. Soll die nächste Fraction beispielsweise die bis bei 70° siedenden Antheile enthalten, so hat man dafür zu sorgen, dass die aus dem Kessel mit hoher Temperatur in die Colonne tretenden Dämpfe in deren oberem Theile auf 70° gebracht werden, was durch entsprechend abgeänderte Wasser- und Dampfzufuhr in den Mantelraum erzielt wird.

Der Apparat zur fractionirten Destillation von rohen Erdölkohlenwasserstoffen von Ph. Porges und L. Singer (D. R. P. Nr. 153 422) besteht aus einer Anzahl übereinander angeordneter, durch Stutzen s (Fig. 13 S. 28) miteinander verbundener Doppelkugeln K, k . Die Verbindung jeder der in bekannter Weise mit einem Wärmeschutzmittel bekleideten Aussenkugeln K mit der Innenkugel k ist durch ein Vertheilungsstück v hergestellt, dessen Rohrstutzen r in den Innenraum der an ihrer untersten Stelle mit einem siphonartigen Abflussrohr f versehenen Innenkugel k hineinragen. Jeder Stutzen s besitzt in seiner Wand eine ringförmige Nuth g , welche mit ihrer Oberseite mit dem Innenraume A der Kugeln K in Verbindung steht und seitlich durch ein Siphonrohr h mit der an ihrem unteren Ende als Siphon b ausgebildeten, in den Kessel d mündenden Rohrleitung e verbunden ist. Oberhalb der letzten Doppelkugel ist eine gleichfalls mit einem Wärmeschutzmittel bekleidete Kugel K^1 angeordnet, welche durch einen in sie hineinragenden Krümmer i mit einer kleinen, an die Rohrleitung e angeschlossenen Kugel k^2 verbunden ist und an ihrer Oberseite einen Stutzen m besitzt, welcher zu einem beliebigen Dephlegmator führt. — Die Gase steigen aus dem Kessel d durch den untersten Stutzen s in den Raum A der Hohlkugel K , wo ein Theil derselben expandirt und durch das Siphonrohr h unter Vermittelung der Rohrleitung e in den Kessel d zurückgeführt wird. Der nicht expandirte Theil der Gase geht im Sinne der Pfeile durch das Vertheilungsstück v und dessen Röhrchen r in die Innenkugel k und expandirt theilweise beim Eintritt in die Innenkugel. Das hierbei entstehende Condensat wird durch den Siphon f in den Innenraum A der Kugel K

geleitet und von hier, wie früher, zur Rohrleitung *e* geführt. — Da die Aussenkugel *K* in bekannter Weise durch das Wärmeschutzmittel so vollkommen als möglich gegen Wärmeausstrahlung geschützt ist, wird

Fig. 13.



die beim Condensiren der Gase im Raum *A* freigewordene Wärme die in der Kugel *k* nicht condensirten Gase durch den zweiten Stutzen *s* in die zweite Doppelkugel *K*, *k* treiben, wo sich der geschilderte Vorgang wiederholt, bis die Gase aus der obersten Doppelkugel in die einfache Kugel *K*¹ gelangen. Ein Theil dieser Gase wird durch den Krümmer *i* von der kleinen, eines Wärmeschutzmittels entbehrenden Kugel *k*² abgesaugt, daselbst in Folge der Temperaturdifferenz zur Condensation gebracht und gelangt schliesslich in die Rohrleitung *e*, während der andere Theil der nicht condensirten Gase durch den Stutzen *m* zum Dephlegmator streicht, aus welchem der Rücklauf durch ein in den obersten Stutzen *s* mündendes Rohr *o* zum Apparat geführt werden kann. — In der Rohrleitung *e* sind Dreiweghähne *p* eingeschaltet, welche durch siphonartige Rohre *a* mit den Aussenkugeln *K* verbunden sind. Je nach der Stellung dieser Dreiweghähne kann eine mehr oder minder scharfe Fractionirung erzielt werden. Sind die Dreiweg-

hähne, wie sie in Fig. 13 gezeichnet, gestellt, so wird das Destillat durch das obere Siphonrohr *a* aus den Kugeln *K*¹ und *k*² in den Raum *A* der oberen Doppelkugel *K*, *k* und das Destillat aus letzterer in analoger Weise in den Raum *A* der unteren Doppelkugel *K*, *k* zurückgeleitet, um nochmals zur Expansion gebracht zu werden u. s. f.

Dieser Fall ist dort, wo man nicht allzu scharfe Fractionirung beansprucht, der gebräuchliche. Handelt es sich dagegen um eine besonders scharfe Fractionirung oder um eine normale Ausbeute an leichten Kohlenwasserstoffen von niedrigen Siedegrenzen aus einem gegebenen Ausgangsmaterial oder um eine Zersetzung von schwereren Kohlenwasserstoffen, so werden die beiden Dreiweghähne p so gestellt, dass sämtliche Destillate bis in die Blase zurücklaufen, was eine scharfe Fractionirung und eine ganz besonders hohe Ausbeute an leichten Destillaten zur Folge hat. — Im Falle unregelmässiger Destillation, wie dies durch Wechsel des Dampfdruckes in den Heizschlangen der Destillationsblasen wiederholt veranlasst wird, so dass grössere Theile mechanisch mitgerissener, schwerer Flüssigkeitsmengen abzuschneiden sind, sind am Fusse der Aussenkugel oberhalb der Einmündung der Stutzen Prellplatten t und die Innenkugel durchquerende Siebe u angebracht, welche jedoch bei regelrechtem Betriebe bez. regelrechter Arbeitsweise nicht wesentlich beansprucht werden.

Destilliren von Petroleum, behufs Entfernung der leicht entzündlichen Oele. Nach C. Daeschner (D. R. P. Nr. 143 078) erfolgt die Destillation nach dem bekannten Gegenstromprincip, indem der herabfliessenden Flüssigkeit der Dampf in umgekehrter Richtung entgegenströmt, und zwar derart, dass die Flüssigkeit in ein mit Dampfbrause versehenes Rohrgehäuse, welches in die Ablaufrohrleitung eingeschaltet ist, einläuft und über der Dampfbrause durch ein Steigrohr in bekannter Weise stets in einer gleich hohen Schicht, durch deren ganzen Querschnitt Dampf hindurchgeleitet wird, erhalten wird. Dabei wird die einlaufende Flüssigkeit durch den aufströmenden Dampf an der Oberfläche der Flüssigkeitsschicht ausgebreitet. Ausserdem kann die Flüssigkeit nur allmählich, entsprechend der Einlaufmenge, niedersinken, so dass die ganze durch das Rohrgehäuse strömende Flüssigkeit während längerer Zeit mit Dampf in Berührung bleibt. In Fällen, wo die Flüssigkeiten eine Behandlung mit directem Dampf nicht zulassen, wird zum Destilliren indirecter Dampf bez. abziehendes Heizgas verwendet. Zu diesem Zweck wird an Stelle der Dampfbrause ein durch Dampf oder Heizgase erhitzter Heizkörper bekannter Art verwendet, welcher von solcher Grösse ist, dass die in das Rohrgehäuse einlaufende und darin stets in gleich hoher Schicht erhaltene Flüssigkeit oberhalb des Heizkörpers ausgebreitet wird, so dass sämtliche Theile der Flüssigkeit beim allmählichen Niedersinken mit den heissen Heizkörperwandungen während einer zur vollkommenen Destillation ausreichenden Zeit in Berührung kommen. Um das im Rohrgehäuse unter dem Petroleum sich absetzende Wasser ohne Verlust an Petroleum continuirlich ableiten zu können, ist ein dem Gewicht der über ihm stehenden Petroleumschicht entsprechend hohes Steigrohr angeordnet, durch welches das Wasser im Rohrgehäuse auf einem zur Absperrung des Petroleums vom Wasserablauf hinlänglich hohen Stand erhalten wird.

Zur Gewinnung der Paraffine aus Mineralölen und ähnlichen Kohlenwasserstoffen werden nach L. Singer (D. R. P.

Nr. 140 546) die Mineralöle in heissem Alkohol von etwa 98,5 bis 99,8 Proc. gelöst und alsdann die sich dabei ausscheidenden Harze abgezogen. Aus der zurückbleibenden Lösung werden dann die Paraffine der verschiedenen Schmelzpunkte entweder durch Wasserzusatz oder durch Abkühlung unter Innehaltung bestimmter Krystallisationstemperaturen abgeschieden.

Nach dem Zusatz D. R. P. Nr. 140 927 werden, statt hochprocentigen Alkohol als Lösungsmittel für die Mineralöle zu verwenden, die letzteren in Alkohol von niedriger Concentration und unter erhöhtem Druck von 2 bis 4 Atmosphären gelöst.

Zur Gewinnung von organischen Säuren, insbesondere Fettsäuren, aus Rohnaphta bez. deren Fractionen, wird nach N. Zelinsky (D. R. P. Nr. 151 880) dem durch Chloriren der Erdölfractionen erhaltenen, in wasserfreiem Aether gelösten Gemisch Magnesium unter Zusatz eines katalytischen Mittels (z. B. Jod, Jodmethyl, Aluminiumhalogenverbindungen, Chlorwasserstoff, Jodwasserstoff) zugefügt, worauf unter Abkühlung trockene Kohlensäure eingeleitet wird, unter deren Einwirkung magnesium-organische Verbindungen entstehen, die bei der Zersetzung mit angesäuertem Wasser wässrige Lösungen der Magnesiumsalze der organischen Säuren liefern. — Durch Chloriren der zwischen 115 und 120° siedenden Fraction des Erdöls erhält man ein bei 167° bis 170° siedendes Product, das aus einem Gemisch der Chloride:



besteht. Führt man nun in die Reaction Magnesium und Kohlensäure ein, so erhält man aus diesen Chloriden die entsprechenden gesättigten Säuren



Man löst das Gemisch der Chloride in 3 bis 4 Vol. wasserfreien Aethers, trägt dann das Magnesium in Form eines trockenen Pulvers ein (1 At. auf 1 Mol. des Chlorids, im gegebenen Falle 48 g Magnesium auf 295 g des Chlorids). Zur Beschleunigung des Reactionsbeginnes wird dann ein katalytisches Mittel zugesetzt, und zwar z. B. eine geringe Menge von Jod (0,1 bis 0,3 g) oder Jodmethyl oder eine Halogenverbindung des Aluminiums, wie Aluminiumchlorid, Aluminiumbromid, Aluminiumjodid, oder man lässt kurze Zeit einen Strom gasförmigen Jodwasserstoffes oder trockenen Chlorwasserstoffes auf die ätherische Lösung einwirken. Die bald beginnende Reaction verläuft gleichmässig und dauert je nach der Menge des angewendeten Chlorides 1 bis 2 Stunden, wobei nur ein kleiner Theil des Magnesiums an der Reaction unbetheiligt bleibt. Darauf wird in demselben Apparate, der das Reactionsproduct des Magnesiums enthält, in das Chlorid unter Abkühlung trockene Kohlensäure eingeleitet. Letztere wirkt sofort unter bedeutender Wärmeentwicklung ein. Durch einen Rückflusskühler wird der grösste Theil des Aethers im Apparat zurückgehalten, während die mit Aether gesättigte und nicht absorbirte Kohlensäure in den folgenden Apparat zur Absorption gebracht wird. Nach Ablauf einer oder zweier Stunden verwandelt sich der ganze Inhalt

des Apparates in eine halbfeste Masse magnesium-organischer Verbindungen. Nach dem Abdestilliren des grössten Theiles des Aethers wird die halbfeste Masse der Reactionsproducte zur Zersetzung in ein Gefäss gebracht, welches schwach mit Salz- oder Schwefelsäure angesäuertes Wasser enthält. Das sich bildende Magnesiumsalz der organischen Säuren bleibt in der wässerigen Lösung, während die ätherische Lösung die neutralen Reactionsproducte enthält. Die wässerige Lösung der Magnesiumsalze der Säuren trennt man von der ätherischen Schicht mit Hilfe eines am Boden des Gefässes befindlichen Hahnes, der die Form eines grossen Scheidetrichters besitzt, und zersetzt sie dann mit einem Ueberschuss an Salzsäure oder Schwefelsäure. Die hierbei ausgeschiedenen organischen Säuren werden zur weiteren Reinigung in Salze und Ester übergeführt oder der fractionirten Destillation im luftverdünnten Raume unterworfen. — Bei dem angeführten Beispiele geht das ganze Product (60 Proc. der theoretischen Ausbeute) unter 12 mm Druck zwischen 128° und 132° über und erweist sich als ein Gemisch der Säuren von der Zusammensetzung: $C_8H_{17}COOH$ und $C_8H_{15}COOH$. — Erstere ist mit der normalen Nonyl-(Pelargon-)säure isomer, letztere mit der Hexahydroxylylsäure. Als einbasische Säuren werden sie durch eine Reihe von Derivaten: Chloriden, Estern, Salzen charakterisirt. — In derselben Ausbeute werden aus den Erdölfractionen 88° bis 85° und 100° bis 105° nach diesem Verfahren die Fettsäuren cyklischer Structur von der Zusammensetzung $C_7H_{12}O_2$ und $C_8H_{14}O_2$ und der Siedetemperatur 121° bis 122° bez. 129° bis 130° unter 14 mm erhalten. — Aus russischem Naphtha-Gasolin, Siedepunkt 28° bis 40°, spec. Gew. d (26°) = 0,6266, wird von dem gewonnenen Chlorid der zwischen 80° bis 110° siedende Theil nach dem vorbeschriebenen Verfahren behandelt und entsteht vorwiegend Isocaprönsäure, Siedepunkt 197° bis 198°, spec. Gew. d (18°/4°) = 0,9290, den Constanten nach: β -Methyläthylpropionsäure, $C_8H_{12}O_2$. — Aus Pentan „Kahlbaum“, Siedepunkt 27° bis 29°, spec. Gew. d (14,5°/4°) = 0,6238, erhält man vorwiegend $C_8H_{11}Cl$ mit dem Siedepunkt 94° bis 96° und aus diesem nach dem Verfahren gleichfalls Isocaprönsäure, Siedepunkt 196°, spec. Gew. d (18°/4°) = 0,9288. — Aus Naphta-Benzin, Siedepunkt 80° bis 82°, spec. Gew. d (19°) = 0,745 bis 0,750, erhält man ein bei 141° bis 143° siedendes Chlorid, aus welchem man nach dem angegebenen Verfahren Hexahydrobenzoëssäure, Siedepunkt 231° bis 232°, gewinnt, und zwar in solcher Reinheit, dass sie in der Kälte krystallinisch erstarrt. Die Krystalle schmelzen bei 29° bis 30°. — Aus Naphta-Benzin, Siedepunkt 71° bis 79°, spec. Gew. d (20°) = 0,7297, das seinem Siedepunkt nach Hexan, Methyl-Pentamethylen und Hexamethylen enthält, erhält man dementsprechend ein Chlorid, das sich als ein Gemisch der Derivate dieser drei Kohlenwasserstoffe darstellt. Während der bei 140° bis 143° siedende Antheil des Chlorides nach dem Verfahren fast nur Hexahydrobenzoëssäure liefert, ergibt das bei 130° bis 140° siedende Chlorid ein Gemisch der Säuren: Heptylsäure ($C_7H_{14}O_2$), Methylcyclopentancarbonsäure und Cyclohexancarbonsäure (Hexa-

hydrobenzoësäure) $C_7H_5O_2$ mit einem Siedepunkt des Gemisches von 216° bis 225° .

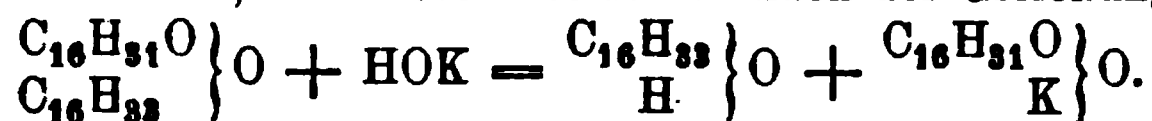
Verfahren zum Fortdrücken von Rohpetroleum und anderen, explosible oder selbstentzündliche Gase entwickelnden Flüssigkeiten. Nach C. Martini und H. Hüneke (D. R. P. Nr. 150 711, 150 712 u. 153 703) dienen als Pressmittel Kohlensäure oder die Abgase bez. Verbrennungsproducte einer Verbrennungskraftmaschine (z. B. Gas-motor, Benzinmotor, Petroleummotor o. dgl.) oder einer Kesselfeuerung, deren Abgasleitung mit dem die fortzudrückende Flüssigkeit enthaltenden Lagergefäße absperrbar verbunden ist. (J. 1903, 518.)

Um brennbare oder explosible Flüssigkeiten feuer- und explosionssicher zu lagern, wird nach Angabe derselben (D. R. P. Nr. 148 191) die feuergefährliche Flüssigkeit beim Ausbruch eines Feuers aus dem Lagergefäße in Folge des in diesem entstehenden Ueberdruckes durch eine an das Lagergefäß angeschlossene Leitung in einen eine nichtoxydirende Druckflüssigkeit, z. B. Wasser, enthaltenden Fernbehälter fortgedrückt. Der mit der Druckflüssigkeitzuflussleitung versehene Fernbehälter ist hier so eingerichtet, dass ein Rückfließen der fortgedrückten feuergefährlichen Flüssigkeit aus dem Fernbehälter in das Lagergefäß bei Abnahme des Ueberdruckes in letzterem verhütet wird.

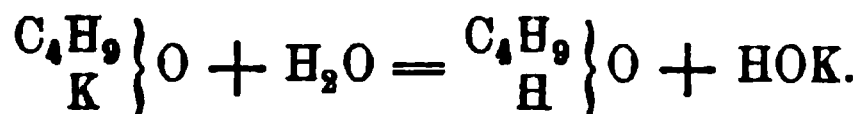
Trennung der Erdölkohlenwasserstoffe durch Alkohol. K. W. Charitschkoff (Petrol. Rev. 1903 Nr. 247) behandelt Erdölrückstände mit concentrirter Schwefelsäure, neutralisirt mit Aetznatron, löst das Oel in Amylalkohol und versetzt allmählich mit zunehmenden Mengen Aethylalkohol. Das hierdurch abgeschiedene Oel wird abgehebert, nochmals mit Alkohol gewaschen und mit Wasserdampf behandelt. — Der Werth eines Rohöls für die Fabrikation von Schmierölen nimmt mit der Menge an Kohlenwasserstoffen, die in einem Gemisch von gleichen Theilen Amyl- und Aethylalkohol unlöslich sind, zu. Man soll die Rückstände in ihrem halben Volumen Petroläther lösen und die Lösung mit 15proc. Schwefelsäure behandeln. Nach dem Absitzen wird mit einem Ueberschuss von Natronlauge (3° Bé.) neutralisirt, der Petroläther abgedampft und der Rückstand in Amylalkohol gelöst. Hierzu wird nach und nach Aethylalkohol zugegeben. Aus den alkalischen Raffinationsrückständen hergestellte Glycerinester der Petroleumsäuren sind gute Schmieröle. Die aus den alkalischen Rückständen gewonnenen rohen Erdölsäuren werden während 48 Stunden bei 250° mit einer entsprechenden Menge Glycerin behandelt. (Man nimmt für die Erdölsäure die Formel $C_{10}H_{22}O_2$ an.) Nachdem alles Glycerin aufgenommen ist, neutralisirt man mit einer schwachen Natronlauge, wäscht mit Wasser, erhitzt im Luftstrom zur Entfernung des Wassers auf 110° , dann steigert man die Temperatur auf 250° zur Entfernung der flüchtigen Glyceride.

Umwandlung der Kohlenwasserstoffe des Erdöles in Alkohole und Fettsäuren. Wenn nach G. Reale (Chemzg. 1904, 242) die Petroleumkohlenwasserstoffe der homologen Reihe C_nH_{2n+2} bei der Verseifung von Walrath zugegen sind, so absorbiren sie die Elemente

des Wassers und setzen sich erst in Alkohole und dann in, dem eigenen Alkoholradical entsprechende, Fettsäuren um. So setzt sich z. B. Butan, C_4H_{10} , in Butylalkohol, C_4H_9OH , um, und dieser zufolge der fortgesetzten Wirkung des Alkalis, in buttersaures Alkali nach der Gleichung:



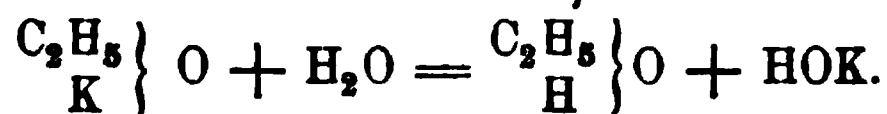
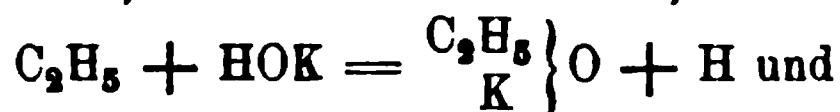
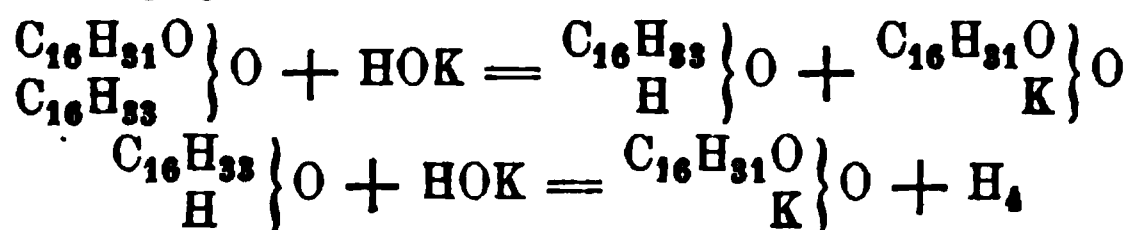
Kaliumbutyrat oder Kaliumbutylalkoholat, C_4H_9OK , wie Kaliumäthylat, C_2H_5OK , lösen sich in Gegenwart von Wasser und Wärme in Kaliumhydroxyd und ihre Alkohole auf.



Sowohl die Alkohole, als auch die Säuren lassen sich ausscheiden. Bei der Umsetzung des Butans in buttersaures Alkali kann man Butylalkohol durch Destillation haben. Wenn Butylalkohol, C_4H_9HO , mit Zinkchlorid, $ZnCl_2$, behandelt wird, so verwandelt er sich in Butylen, C_4H_8 , und in Aethyl, C_2H_5 (bez. Diäthyl), nach der Gleichung:



Wenn man das „Aethylgas“ in eine Retorte einführt, in welcher die Verseifung von Walrath ausgeführt wird, so erhält man im Destillate Aethylalkohol, C_2H_5OH , nach der Gleichung:



Dieses wird besser im Autoclaven zur Condensirung des „Aethylgases“ vorgenommen, welches unter dem Drucke von $2\frac{1}{2}$ At. bei $+30^\circ$ flüssig wird. — Die Fettsäuren können sowohl industriell verwendet, als auch durch entsprechende Reinigungsverfahren zu Lebensmitteln umgewandelt werden. Die Seifen, welche man aus Petroleum gewinnen kann, haben den Vortheil, von aseptischen Substanzen herzurühren, wozu noch ihre grosse Billigkeit kommt. Zudem sind sie ganz weiss und besitzen die Consistenz und Structur der allerfeinsten Toiletteseifen. Sie lassen sich in einer bisher beispiellosen Zahl von Varietäten herstellen, da die Zahl der aus Petroleum herleitbaren Fettsäuren ausserordentlich gross ist. In Petroleum können sich auch Kohlenwasserstoffe der zweiten homologen Reihe vorfinden, mithin auch Naphten, C_8H_{18} , und Acetylenkohlenwasserstoffe, welche der dritten Reihe C_nH_{2n-2} angehören. Die Kohlenwasserstoffe der zweiten Reihe, Aethylenkohlenwasserstoffe, C_nH_{2n} , finden sich im Petroleum von Sehnde (Hannover). Wenn man daher die verschiedenen in Petroleumarten verschiedener Zusammensetzung vorhandenen Kohlenwasserstoffe isolirt, so erhält man die Alkoholradicale

der Fettsäuren, herrührend von einer von C_nH_{2n+2} verschiedenen homologen Reihe, aus welcher man die der Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$ erhalten kann (?).

Chemie des Braunkohlentheeres. H. Ihlder (Z. angew. 1904, 523 u. 1670) hat unter den basischen Bestandtheilen des Braunkohlentheeres die drei Pikoline und von den Lütidinen das $\alpha\alpha'$ -, $\alpha\beta'$ - und $\alpha\gamma$ -Dimethylpyridin nachgewiesen. Die beiden bekannten $\beta\beta'$ - und $\beta\gamma$ - und das noch unbekannte $\alpha\beta$ -Dimethylpyridin aus dem Basengemisch zu isoliren gelang nicht. Aus dem zwischen 160 und 165° siedenden Basengemisch konnte $\beta\gamma$ -Dimethylpyridin abgeschieden werden.

Die Destillation der böhmischen Braunkohle hält R. Hodurek (Chemzg. 1904, 273) für aussichtsvoll. Die Verkokung der böhmischen Braunkohle erfolgt in Oefen, die im Allgemeinen denen der sächsischen Schweißereien nachgebildet sind. Anfangs bevorzugte man stehende Oefen, neuerdings baut man aber Anlagen mit liegenden Oefen. Die Destillationsproducte werden abgesaugt. Nach der Abscheidung des Theeres werden die Gase durch Waschen mittels einer geeigneten Theerölfraction vom Benzol und mittels Wassers vom Ammoniak befreit. Das so von seinen werthvollen Bestandtheilen befreite Gas dient zum Heizen der Oefen; ein beträchtlicher Ueberschuss wird nach weiterer gründlicher Reinigung in Gasmotoren verwerthet. Das zur Verkokung gelangende Material ist Braunkohlenlösche, die zweckmässig zur Erleichterung der Gasabfuhr mit einer gleichen Gewichtsmenge Braunkohle in nussgrossen Stücken gemischt wird. Die Lösche ist in Böhmen ein ziemlich werthloses Material, da sie sich nicht wie die sächsische Braunkohle ohne Bindemittel brikettiren lässt. Eine Ausnahme hiervon bildet die Kohle aus der Gegend von Königsberg a. Eger, die auch ohne Zusatz eines Bindemittels sich zu festen Briketten verarbeiten lässt. Die Lösche, die man auf den Halden noch vielfach der Selbstentzündung überlässt, findet daher durch die Destillation passende Verwerthung. Der Aschengehalt der zu verschweißenden Kohle soll 5 bis 7 Proc. nicht übersteigen, damit der nach der Destillation erhaltene Braunkohlenkoks nicht zu viele unverbrennliche Bestandtheile enthält; der Destillationsrückstand soll nicht mehr als 15 Proc. Aschentheile enthalten. Des Weiteren soll auch der Feuchtigkeitsgehalt der Braunkohle nicht wesentlich 20 Proc. übersteigen, um die Destillationstemperatur nicht unnöthig zu erhöhen und das Ammoniakwasser nicht zu sehr zu verdünnen. Der erhaltene Braunkohlenkoks wird durch Siebvorrichtungen sortirt. Der Grus gelangt zur Brikettirung, das stückige Material ist ohne Weiteres auf hierzu besonders eingerichteten Rosten zur Verfeuerung geeignet. Der Theer der böhmischen Braunkohle hat dieselbe qualitative Zusammensetzung wie der sächsische Braunkohlentheer und kann ganz auf dieselben Verkaufsproducte wie dieser verarbeitet werden.

Schweißereiabwässer enthalten nach Rosenthal (Braunk. 1903, 567) 1. neutrale Stoffe (Alkohole, Aldehyde, Ketone und Nitrile); 2. saure Stoffe: die Reihe der Homologen von Essigsäure bis Undekylsäure, ebenso ungesättigte Fettsäuren; Phenole, besonders mehr-

werthige, und davon namentlich Brenzcatechin. Von Säuren kommen vor Schwefelwasserstoff, schweflige Säure und Kohlensäure. Cyan- und Rhodanverbindungen fehlen. 3. Basische Körper, vor allem Ammoniak und Pyridin nebst seinen Homologen. Die Mengen der im Schweißwasser enthaltenen Bestandtheile sind sehr gering; so lieferten 50 cbm Schweißwasser nur etwa 10 l neutrale Körper, aus denen $\frac{1}{2}$ g Aldehydammoniak gewonnen wurde. Fettsäuren, gesättigte wie ungesättigte, dürften nicht mehr als 0,1 Prom., Ammoniak etwa 0,7 Prom. vorhanden sein. Neutrale wie basische Stoffe sind ihrer geringen Menge wegen als unschädlich für Pflanzen und Thiere anzusehen, wünschenswerth könnte höchstens eine Entfernung der Phenole und des Schwefelwasserstoffs vor dem Einleiten der Schweißwasser in die Flussläufe erscheinen. Ausserdem enthält das Schweißwasser noch geringe Theermengen, die sich nach und nach beim Verdunsten des Wassers oder auch schon bei seiner Berührung mit Luft abscheiden. In letzterem Falle wird zugleich eine Oxydation der mehrwerthigen Phenole herbeigeführt, die in dem schwach alkalisch reagirenden Schweißwasser ziemlich schnell von statten geht. Dioxybenzole wie Schwefelwasserstoff liessen sich wohl durch Bleisalze niederschlagen, aber abgesehen von den erheblichen Kosten der Methode dürfte die Löslichkeit der Bleiphenolate wegen der Giftigkeit der Bleisalze diesen Weg von selbst verbieten, zumal der Geruch des Schweißwassers auch hierbei nicht verschwindet. Eisenoxydulsalze entfernen in der schwach alkalischen Lösung wohl den Schwefelwasserstoff, geben aber mit den Phenolen tintenartige Färbungen. Nach Böttinger's Verfahren das Brenzcatechin mit einer ammoniakalischen Lösung von Chlorcalcium abzuscheiden, ist wegen der geringen Concentration nicht angängig. Eine Reinigung mit Permanganat nach dem Ansäuern würde viel zu theuer zu stehen kommen (1 cbm Schweißwasser zu reinigen etwa 8 Mk). Chlor und Brom zur Reinigung zu verwenden, ist sowohl wegen der hohen Kosten, wie auch wegen der entstehenden riechenden Substitutions- und Additionsproducte ausgeschlossen, und mit Ozon dürfte es bezüglich der Kosten nicht besser stehen. Ein praktisches Verfahren zur Reinigung des Schweißwassers durch Chemikalien ist also zur Zeit nicht bekannt, und die bisherige, mehr oder minder mechanische Unschädlichmachung der Abwässer bleibt der einzige Weg.

Untersuchung von Paraffinkerzen bespricht ausführlich Holde (M. Berlin 20, 241). Die Untersuchung der Lichtstärke und des Materialverbrauchs von Paraffinkerzen liess selbst an wesentlich verschieden zusammengesetzten Kerzen keine nennenswerthen Unterschiede erkennen. Es dürfte somit die Untersuchung dieser Eigenschaften als vergleichende Materialprüfung für Paraffinkerzen kaum Werth haben, und es steht damit auch im Einklang, dass derartige Prüfungen seit vielen Jahren weder in der Fachliteratur erwähnt, noch an den zuständigen Prüfungsstellen beantragt worden sind. Dagegen sind, abgesehen von der Ermittlung der äusseren Erscheinung, des Gewichts und der Dochtbeschaffenheit, die auf die Kennzeichnung des Weichparaffingehaltes

hinauslaufenden Prüfungen von Bedeutung, und es sind diese eben die Bestimmung des Erstarrungs- und Schmelzpunktes, die Biegeprobe und Bestimmung der Art und Menge des Weichparaffins. Die letztgenannten Prüfungen haben auch für gussfertige Rohparaffine einen genügenden Vergleichswerth. Sämmtliche untersuchte Proben erwiesen sich frei von Neutralfett und mechanischen Verunreinigungen. Ein deutsches Rohparaffin zeigte wesentlich höheren Schmelz- und Erstarrungspunkt, sowie wesentlich geringere Mengen und höher schmelzendes Weichparaffin als das amerikanische und schottische Rohparaffin.

Leuchtgas.

Ladevorrichtung für Gasretorten. Nach W. Bock (D. R. P. Nr. 151 800) ist die Lademulde in ihrer Länge mehrfach getheilt und telescopartig zusammenschiebbar. Die einzelnen ineinander verschiebbaren Muldentheile werden zum Laden der Retorte nacheinander allmählich zurückgezogen.

Ladevorrichtung für schrägliegende Retorten von E. Riegel (D. R. P. Nr. 147 854). — **Retortenlademaschine**, bei welcher die Beschickung durch eine Schleudertrommel erfolgt, von Ch. Eitle (D. R. P. Nr. 146 977 und 152 345). — **Ziehmaschine für wagrechte Retorten** von Ch. Eitle (D. R. P. Nr. 154 363). — **Lade- und Ausstossvorrichtung für Gasretorten** mit beiderseitigen Mundstücken von W. Fiddes (D. R. P. Nr. 151 799).

Wand aus porösen Stoffen für Retortenöfen. Nach Angabe der Adolfshütte (D. R. P. Nr. 152 306) werden zur Verringerung der Wärmeausstrahlung aus porösen Stoffen bestehende Wände sowohl auf der Aussen-, als auch auf der Innenseite mit einer Glasur versehen.

Darstellung von Leuchtgas. Das Innere der Retorten erhält nach H. Schimmel (D. R. P. Nr. 144 578) eine abschliessbare Verbindung durch Kanäle, welche in der Hinterwand des Retortengehäuses verlaufen, mit der unter den Retorten liegenden Beheizungsanordnung, zum Zwecke die beim Entleeren und Füllen der Retorten entweichenden Gase in die Beheizungsanordnung zu leiten und hier zu verbrennen.

Erzeugung von Leuchtgas in schrägliegenden gemauerten Kammern. Nach E. Riepe (D. R. P. Nr. 142 567) ist oberhalb jeder Kammer parallel mit ihr ein zum Sammeln und Fixiren des Gases dienender, durch mehrere Oeffnungen mit der Kammer verbundener Kanal angeordnet, dessen Formsteine gleichzeitig den oberen Abschluss der Vergasungskammer bilden. Der untere Theil des Kanals ist wagrecht oder nur schwach geneigt, damit die aus dem Steigrohr zurückfliessenden Condensationsproducte an dieser Stelle verdampfen können.

Stehende Gasretorte. Nach H. Gielis (D. R. P. Nr. 149 900) sind die Wände nach innen gekrümmt und vereinigen sich in vorspringen-

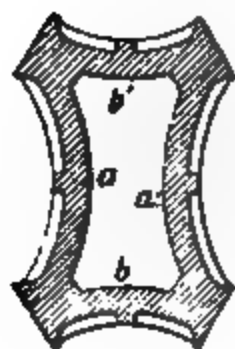
den verstärkten pfeilerähnlichen Kanten, so dass der Querschnitt die aus Fig. 14 ersichtliche Figur ergibt. Die Wände wirken als Gewölbe und können daher dünner als sonst üblich gehalten werden. Die verstärkten Kanten nehmen das Gewicht an Retorten auf und übertragen deren Druck auf einen geeigneten der Einwirkung der Feuergase entzogenen Unterbau.

Die stehende Retorte von Bueb (J. 1903, 32) wird von oben mit Kohlen gefüllt. Seitlich ist ein Sammelkanal *D* (Fig. 15) angebracht, durch welchen das erzeugte Gas nach dem Abzugsrohr *F* gelangt. Die Verbindungsstelle zwischen *R* und *D* ist mit schrägen Steinen *C* belegt, damit die Kohle nicht in das Sammelrohr *D* hineinfallen kann. Durch die Zwischenräume *S* streicht das Gas nach *D*. Durch dieses sofortige Abziehen des erzeugten Gases aus der Retorte *R* nach dem Kanal *D* soll die Zersetzung der schweren Kohlenwasserstoffe verhütet werden, da das Gas nun nicht mehr den ganzen Weg von unten nach oben zum Abgangrohr durch die glühenden Kohlenschichten zu machen hat.

Fig. 15.

Fig. 16.

Fig. 14.



Verfahren zur Erzeugung von Leuchtgas in stehenden Retorten. Nach T. Settle und W. A. Padfield (D. R. P. Nr. 152 142) wird die Kohle von oben in die Retorte *K* (Fig. 16) in kleinen Mengen und in regelmässigen Zeitabschnitten eingefüllt. Die Retorte besteht aus einem lothrechten oberen Theil und einem unter etwa 30° gebogenen unteren Theil. Die Retorte erweitert sich nach unten, mündet ausserhalb des Ofens und ist mit einem Deckel *L* verschlossen. Der obere, ebenfalls aus dem Ofen herausragende Theil besitzt ein Mundstück *M* mit einem seitlichen Abgangsrohr *N* für die Destillationsproducte. Ueber dem Mundstück ist der Kohlenbehälter *O*, welcher mit dem Mundstück durch ein cylindrisches Rohr *P* in Verbindung steht. In diesem

Cylinder bewegt sich eine Stange *R* langsam auf und ab, an welcher zwei kegelförmige Kolben *Q* so befestigt sind, dass einerseits ein gasdichter Abschluss gegen den Kohlenbehälter zu hergestellt ist, andererseits aber im höchsten Stand des Kolbens der Zwischenraum zwischen dem oberen und unteren Kegel sich mit Kohle füllt, und beim Niedergang des Kolbens sich in die Retorte entleert. Bei dieser Art der Beschickung fällt die Kohle in kleinen Mengen gegen die Retortenwandung und bildet eine obere Schichte von noch unentgaster oder in Entgasung begriffener Kohle, welche auf der rothglühenden Masse des bereits entgasten Koks *E* auflagert. Auf diese Weise ist das sich entwickelnde Gas nicht der zersetzenden Wirkung der glühenden Koksmaße, welche es bei den bisherigen Vergasungsverfahren zu durchstreichen gezwungen ist, ausgesetzt, sondern zieht frei von der oberen Fläche der Schicht ab. Die Entladung geschieht durch Oeffnen des unteren Verschlusses und Entfernung einer Stützplatte *S*.

Nach N. Humphrys (J. Gasbel. 1904, 38, 218 und 705) ergab ein Versuch auf dem Gaswerk Exeter:

Es wurden 152,4 k Kohle abgewogen und in folgenden Mengen und Zeitabständen aufgegeben:

Beginn	28,6 k in 20 Minuten
Nach 1 Stunde . . .	22,2 „ „ 15 „
„ 2 Stunden . . .	25,4 „ „ 15 „
„ 3 „ . . .	25,4 „ „ 15 „
„ 4 „ . . .	25,4 „ „ 15 „
„ 5 „ . . .	25,4 „ „ 15 „
Im Ganzen 152,4 k	

Der Koks wurde wie folgt gezogen:

Nach 3½ Stunden .	26,3 k
„ 5½ „ .	28,1 „
„ 7 „ .	24,5 „
„ 8½ „ .	30,4 „ Retorte war leer
109,3 k	

Von 1 t Kohle wurden 33,6 cbm Gas und 717 k Koks erzielt.

Ofen mit gemauerter Vergasungskammer. Nach G. Horn (D. R. P. Nr. 144 579) ist in der aus Mauerwerk bestehenden Rückwand jeder Kammer *a* (Fig. 17) bündig mit der Sohle ein Entleerungsschacht *d* mit einem eisernen Retortenverschluss *e* und ein zweiter mit gleichem Verschlusskopf *h* versehener Schacht *g* so angeordnet, dass durch letzteren hindurch der Koks gerade oberhalb der inneren Mündung des Entleerungsschachtes gestocht werden kann. Dadurch wird neben gasdichter Abschliessung der Kammer während des Gasens eine zuverlässige und schnelle Entleerung der Kammer ermöglicht. Der Abzugschacht *m* ist ebenfalls mit einem eisernen Verschlusskopf *n* ausgestattet und in einer solchen Höhe unterhalb der Kammerdecke in der Rückwand angebracht, dass einerseits auch durch diesen Schacht hindurch der Koks gestocht werden kann und andererseits eine Versetzung des Abzugs selbst durch Graphit ausgeschlossen ist.

Einbau für schräge Retorten. Nach P. Busse und R. Steinfeldt (D. R. P. Nr. 141 420) sind die stufenförmig übereinander greifenden Gurtbögen *d* (Fig. 18) an dem vorderen Ende mit zwei einen Vor-

Fig. 17.

Fig. 18.



sprung *d*¹ mit wagrechter Ober- und Unterfläche bildenden Einschnitten versehen. Der untere Einschnitt greift über den zunächst davor bez. darunter befindlichen Gurt, während der obere mit seiner wagrechten Fläche den Retortenstützen *f* eine Auflage und mit einer senkrechten Fläche ein Widerlager bietet.

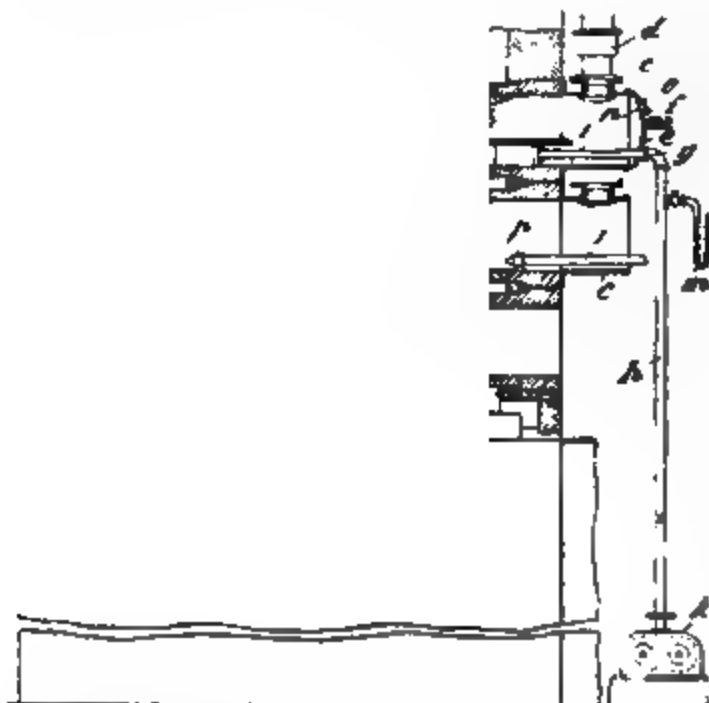
Erzeugung von Leuchtgas in mit Nebenräumen ausgestatteten Retorten. Nach G. Steinicke (D. R. P. Nr. 133 149) wird während der Destillation ein Zusatzgas in solcher Weise durch die geschlossenen, aber mit düsenartigen Oeffnungen versehenen Nebenräume, die zum Steigerohr führen, geblasen, dass das Leuchtgas in die Nebenräume hineingesaugt wird, um ihm durch sofortige Verdünnung und Abkühlung durch das Zusatzgas die leuchtkräftigeren Bestandtheile zu erhalten.

Erzeugung von Leuchtgas. Nach B. Duttenhofer (D. R. P. Nr. 153 166) wird der zu vergasenden Kohle Wasserdampf von Beginn der Destillation an zugeführt, um die Bildung von Theer und Graphit zu verhindern.

Ausbrennen von Gasretorten mittels Druckluft. Nach Angabe der Berlin-Anhaltischen Maschinenbau-Act.-Ges. (D. R. P. Nr. 149 854) wird beim Ausbrennen der Retorte *a* (Fig. 19 S. 40) nach Abschluss des Steigerohres *d* von dem Gebläse *k* durch die Leitung *h* und das Rohr *i* Luft unter einem Druck von mindestens 100 mm Wassersäule in den von den Mulden *b* gebildeten Kanal bez. in die Retorte selbst eingepresst und dadurch eine rasche Verbrennung der an den Retortenwandungen sitzenden Theer- und Kohlentheilechen herbeigeführt. Nachdem die Druckluft eine genügend lange Zeit, z. B. eine Stunde lang, eingewirkt hat, wird die Luft unter starker Verminderung ihres Druckes

durch Freigabe einer Oeffnung *n* abgeblasen, welche in dem Verschlussdeckel *c* angebracht und durch einen Deckel *o* verschliessbar ist. Durch

Fig. 19.



das Abblasen der Druckluft, welches etwa eine Stunde lang dauert, wird die Retorte stark abgekühlt und die Lösung des Graphits wesentlich erleichtert.

Wärmesparer für Retortenöfen von Pflücke (J. Gasbel. 1904, 399) unterscheidet sich von den bisher bekannten im Wesentlichen dadurch, dass die Tragsteine für die Abdeckung der Feuerkanäle hohl sind, so dass die Hohlräume aus langen und schmalen Schlitzkanälen gebildet werden, welche die Luftkanäle miteinander ver-

binden; und, dass die Tragsteine für die Abdeckung der Luftkanäle aus einer Zwischenwand bestehen, die aus Formsteinen zusammengesetzt ist, durch welche die zugeführte Frischluft gezwungen wird, den Luftkanal auf der einen Seite der Zwischenwand der ganzen Länge nach zu bestreichen und auf der anderen Seite durch schlitzförmige Oeffnungen nach oben in die anschliessenden Schlitzkanäle überzugehen.

Steigrohr für Gasretorten. Damit die durch die Wärme bewirkte Ausdehnung des Steigerohres keine Beschädigungen oder Undichtheiten von Apparetheilen hervorrufen kann, ist nach J. Bär (D. R. P. Nr. 147 537) am oberen Ende des Steigerohres ein harmonikaähnlich gestaltetes elastisches Kupferrohrstück eingeschaltet. Zum Schutze desselben gegen die Hitze ist eine innere, nur oben befestigte Hülse aus Eisenblech vorgesehen.

Flüssigkeitsdichtung für die Steig- und Eintauchrohre der Retortenöfen. Nach Gebr. Kaempfe (D. R. P. Nr. 153 101) befindet sich die Wassertasse am oberen Theile des Steigerohres *a* (Fig. 20) und der tieferliegende Innenrand des Ringfalzes *b* wird als Ueberlauf für das Kühlwasser benutzt.

Theer- und Ammoniakwasserablaufkasten nach Drory'schem System. Nach P. Grossmann (D. R. P. Nr. 146 772) sind in einem Gehäuse zwei für sich einstellbare Drehschieber eingebaut, von denen der eine mit seiner Oberkante den Ueberlauf für den von unten zutretenden Theer, der andere den Ueberlauf für Ammoniakwasser bildet. So können die beiden Schieber in ihrer Höhe je nach der gerade herrschenden Verschiedenheit des spec. Gewichtes zwischen Theer und

Ammoniakwasser verschieden eingestellt werden. Ausserdem haben sie eine gemeinsame Bewegungsvorrichtung, welche nach der Eintauchtiefe des Tauchrohres eingestellt wird.

Apparat zum Ausscheiden des Theers aus Gas mit mehreren parallel geschalteten Abscheideglocken. Nach P. Plantinga (D. R. P. Nr. 144 003) sind die Glocken concentrisch in einander gebaut, so dass jede Glockenwand in einem ringförmigen Abschlussbehälter sich befindet. Jeder dieser Abschlussbehälter hat eine Bodenöffnung, welche zu einem Theerkanal führt, der in einen ausserhalb des Gehäuses angeordneten Ueberlaufkasten ausmündet.

Zum Reinigen des Gases von Theer wird nach O. Geidel (D. R. P. Nr. 152 374) das Gas mit staub- oder pulverförmigen Körpern gemischt, welche den Theer auf sich niederschlagen. Diese Körper werden hierauf mit dem Theer und den anderen Verunreinigungen durch Waschen leicht entfernt.

Horde für Gasreiniger mit übereinander greifenden Roststäben. Nach Ch. R. Faber (D. R. P. Nr. 144 005) ist jeder

Fig. 20.

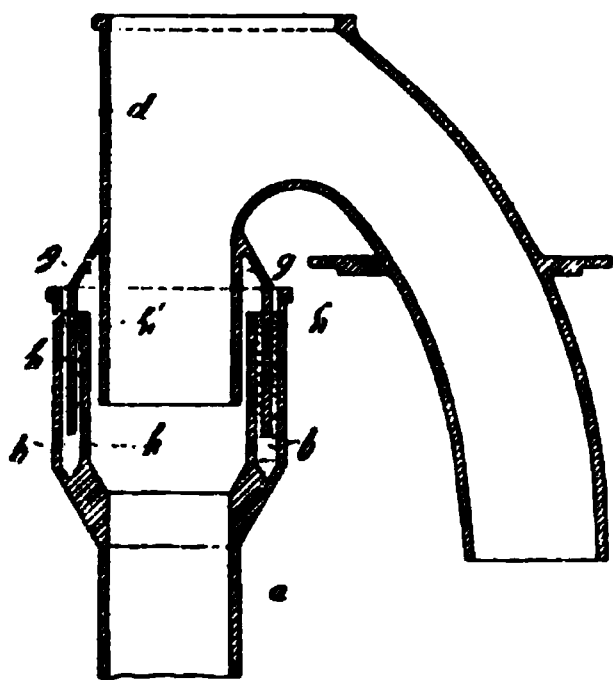
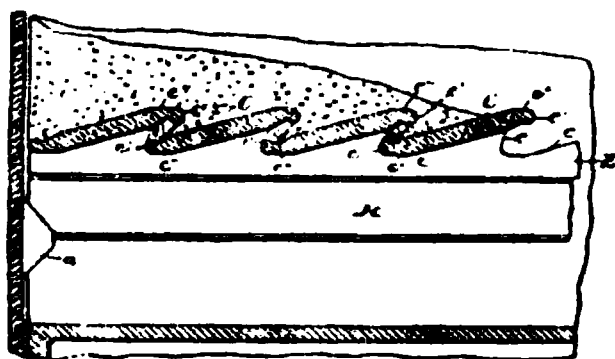


Fig. 21.



Roststab *C* (Fig. 21) an seiner unteren Kante abgeflacht und mit einer lang durchgehenden Vertiefung *c* versehen, zum Zweck, die Reinigungsmasse in ihrem Böschungswinkel festzuhalten. Die andere nach oben stehende Kante ist in derselben Weise gestaltet, so dass beim Auswechseln jeder Stab nach Belieben rechts oder links eingesetzt werden kann.

Deckelabdichtung für Reinigerkasten. Nach M. Hempel (D. R. P. Nr. 145 089) dienen zur Dichtung Zwischenlagen aus Gummi oder ähnlichen Stoffen. Der die Dichtung tragende Rand des Reinigerkastens wird umgebogen; dadurch wird zwischen Deckel und diesem umgebogenen Rand ein Ringraum gebildet. Derselbe ist mit Wasser gefüllt, damit Undichtheiten an etwa aufsteigenden Gasblasen erkannt werden können.

Horde für Gasreiniger. Nach E. Merz (D. R. P. Nr. 153 645) ist die Horde aus einer grösseren Anzahl von Hordenelementen *b*

(Fig. 22) zusammengesetzt, deren jedes einen nach unten offenen Hohlkörper, beispielsweise von dreiseitig prismatischer Form, bildet. Die nach oben gerichteten Flächen p des Hohlkörpers sind siebartig durchbrochen, so dass fast der ganze Querschnitt des Reinigers für den Gasdurchtritt frei ist. Die Hordenelemente sind lose nebeneinander gelegt, um die Entleerung des Reinigers durch seitliche Verschiebung oder Herausnahme der Elemente zu erleichtern.

Fig. 22.

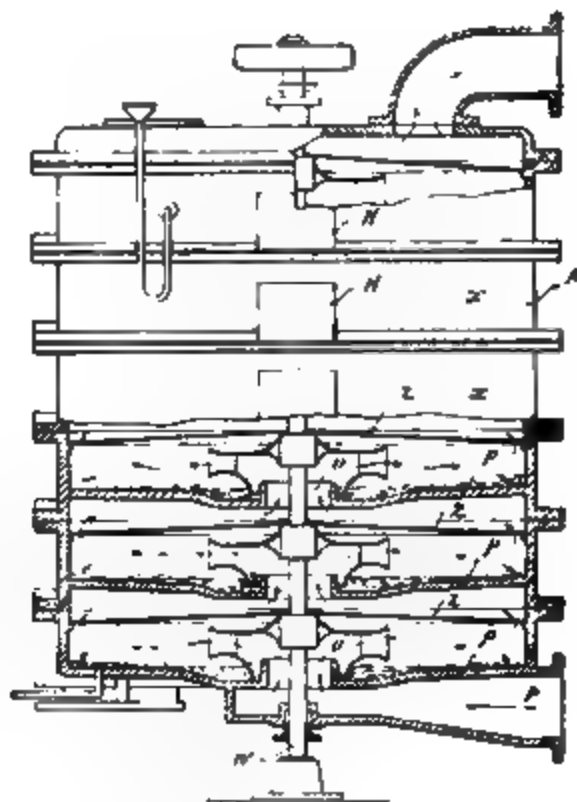


Gaswascher. Nach Capitaine & Cp. (D. R. P. Nr. 153 616) wird ein mit Koks gefüllter Raum nach oben hin durch die Glocke b (Fig. 23) abgedeckt, die in den Wasserbehälter c ragt. Die Glocke b ist an Spiralfedern d aufgehängt und folgt den Druckschwankungen, indem sie unter Ausdehnung der Federn d abwärts gezogen und dann wieder durch die Federn aufwärts bewegt wird. Mit dem Behälter c stehen Rohre f in Verbindung, die das durch Rohr g zufließende Wasser oberhalb der Koksschicht gleichmässig vertheilen. Durch die Druckschwankungen, welche das periodische Absaugen des Gases durch die Gasmaschine herbeiführt, wird das Waschwasser periodisch in die Rohre f getrieben.

Colonnenwäscher. Von den bekannten Schleudervorrichtungen zum Waschen von Gasen unterscheidet sich die von E. W. Hopkins (D. R. P. Nr. 149 875) dadurch, dass sie wagrecht angeordnet ist, die

Fig. 23.

Fig. 24.



Flüssigkeit in der Mitte zurücksaugt und wagrecht nach allen Seiten hin ausschleudert. In den einzelnen Colonnen x (Fig. 24) sind Schaufelräder mit Düsen an der Welle w befestigt. Die Colonnen sind gebildet

durch einen kurzen Cylinder mit der Grundplatte p , die in der Mitte die Oeffnung o besitzt. Das Gas tritt durch Stutzen P ein und gelangt durch Oeffnung o in den Raum x und durch Oeffnungen am äusseren Rande der Platte x in die nächste Colonne. Die Waschflüssigkeit wird durch die Centrifugalkraft in den Schaufeln gehoben und in Staubform durch die Düsen in den Räumen x geschleudert. Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 156 884) ist an Stelle der schaufelradähnlichen Schleudervorrichtung ein conischer Trichter vorgesehen, welcher mit seiner Unterkante in die sich nach der Mitte zu ansammelnde Waschflüssigkeit einer jeden Abtheilung eintaucht.

Gaswascher. Nach F. Burgemeister (D. R. P. Nr. 147 365) fällt die durch eine enge Düse in den Apparat tropfende Flüssigkeit auf in solcher Entfernung unter der Düse und unter einander angeordnete Platten, dass eine sehr feine Zerstäubung des Wassers erzielt wird.

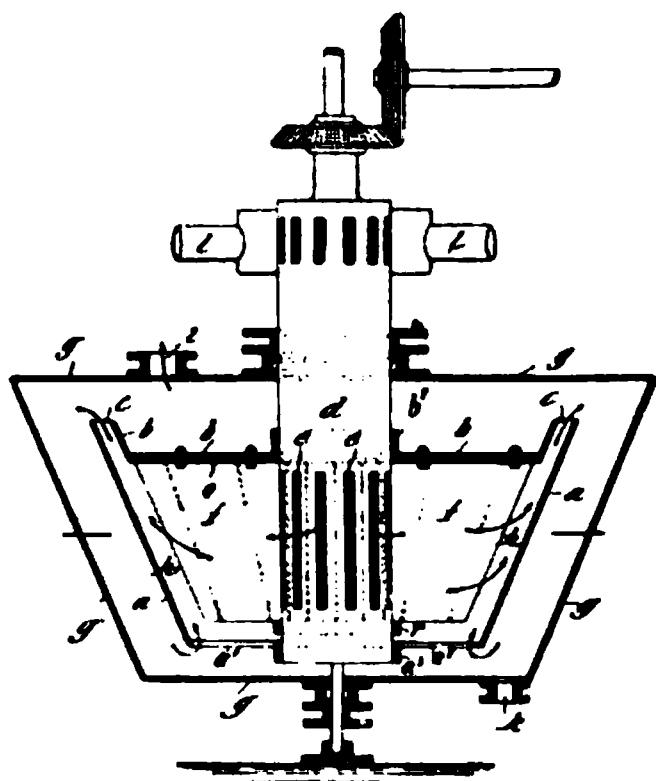
Einrichtung zur Zuführung von Dampf in Rohgase. Um eine schnelle und innige Mischung des Dampfes mit den Gasen herbeizuführen, ist nach F. Burgemeister (D. R. P. Nr. 154 028) in das Dampfzuführungsrohr vor seiner Mündung in das Gasrohr eine Schnecke eingebaut, so dass der Dampf in Gestalt eines wirbelartigen Kegels in das Gas eintritt.

Gasreinigungsapparat, bei welchem ein kreiselpumpenartiger, in einem Gehäuse rotirender Rotationskörper die Reinigungsflüssigkeit im beständigen Kreislauf erhält. Nach F. Backeljau (D. R. P. Nr. 153 814) ist der Rotationskörper a (Fig. 25) durch einen Deckel b so abgedeckt, dass zwischen ihm und dem Umfange des Rotationskörpers nur ein enger Ringschlitz c zum Austritt der Gase und der Flüssigkeit bleibt.

Gaswascher mit sich drehender, die Waschflüssigkeit und zertheilenden Füllstoff aufnehmender Trommel der Compagnie pour la fabrication des compteurs et matériel d'usines à gas (D. R. P. Nr. 147 992). O. N. Guldlin (D. R. P. Nr. 151 088) verwendet bespülte Siebbleche.

Einrichtung zum Abblasen der Luft aus Gasreinigern nach Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Act.-Ges. (D. R. P. Nr. 151 570). Bisher wurde die in den neu beschickten Gasreinigern befindliche Luft durch Einleiten von Gas ins Freie gedrückt. Abgesehen von den hierbei auftretenden Gasverlusten ist das Verfahren auch gesundheitsschädlich. Es werden nun die Gasreiniger unter Einschaltung von geeigneten Absperrorganen an eine mit der Betriebsleitung

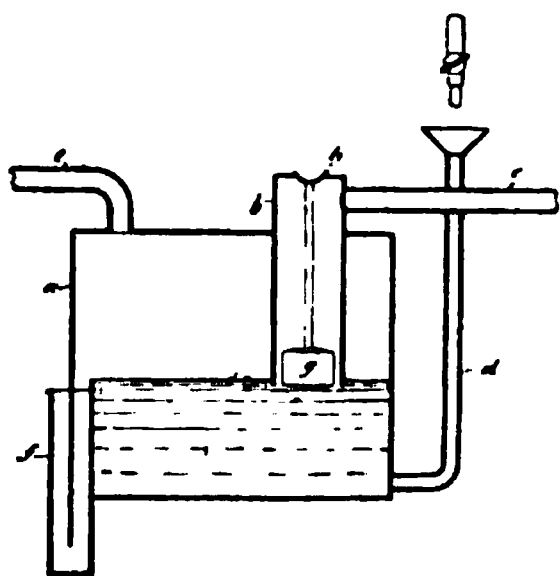
Fig. 25.



verbundene Abblasleitung angeschlossen, welche einerseits mit dem Gasbehälter, andererseits mit dem Einlassrohr des Exhaustors verbunden ist. Durch diese Abblasleitung wird die in den Reinigern befindliche Luft mittels Einleitens von aus dem Gasbehälter kommendem Gas ausgetrieben, vom Exhaustor abgesaugt und in die Betriebsleitung fortgedrückt, gelangt in die im Betriebe befindlichen Reiniger und wird hier zur Regenerierung der Reinigermasse nutzbar gemacht. Vermöge dieser Einrichtung entweicht also weder die Luft noch die zu ihrer Austreibung dienende Gasmenge in die Aussenluft, so dass sich kein explosives Gasluftgemisch im Reinigerraume bilden kann, während andererseits durch die aus dem abgeblasenen Reiniger in die im Betriebe befindlichen Reiniger übergeführte Luft in letzteren die Arbeitsdauer der Reinigungsmasse verlängert wird.

Sicherheitseinrichtung in der Leitung, durch welche Luft in die Betriebsgasleitung vor dem Sauger gedrückt wird. Nach J. Pintsch (D. R. P. Nr. 152 235) ist in

Fig. 26.



die von dem Luftmesser zur Betriebsleitung führende Rohrleitung der Wasserbehälter *a* (Fig. 26) eingeschaltet. In das Wasser taucht das mit der Luftzuleitung *c* verbundene Rohr *b*, dessen obere Oeffnung bei normalem Druck in der Betriebsgasleitung durch ein mit einem Schwimmer *g* versehenes Ventil *h* geschlossen ist, so dass die zugeführte Luft nach Ueberwindung eines geringen Wasserverschlusses *i* durch das Rohr *e* nach der Betriebsgasleitung übertreten kann. Bei Stillstand des Gassaugers steigt durch den hierbei hervorgerufenen Gasüberdruck im Be-

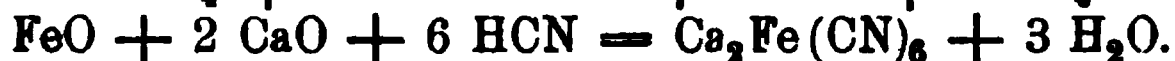
hälter *a* das Wasser in dem Rohr *b* und öffnet mittels des Schwimmers *g* das Ventil *h*, so dass die zugeführte Luft unmittelbar ins Freie gelangen kann.

Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Gasen unter gleichzeitiger Gewinnung von Schwefel. Nach E. Burschell (D. R. P. Nr. 144 004) wird das von Ammoniak befreite Gas mit einer Lösung gewaschen, die Kupfer- und Eisensalze in Oxydform enthält. Auf das zunächst gebildete Schwefelkupfer wirkt das Eisenoxydsalz in der Weise, dass sich unter Schwefelabscheidung lösliches Kupfersalz und Eisenoxydulsalz bildet.

Zur Entschwefelung gebrachter Gasreinigungsmasse empfiehlt Ch. F. Maybluh (D. R. P. Nr. 148 124) Lampenpetroleum. Nimmt man Lampenpetroleum, dessen Siedepunkt ungefähr bei 250° liegt, so kommt man zu einer Lösbarkeit bis 110 Proc. Ausserdem ist der gewonnene Schwefel auch von den so lästigen Theerbeimengungen frei. Die zu entschwefelnden, Theer enthaltenden Massen werden mit dem gewählten Lampenpetroleum in einen Behälter zusammen-

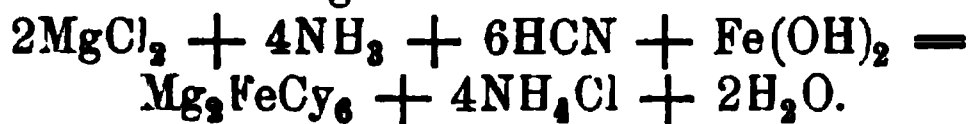
gebracht, wo man das Ganze auf die zum Sieden des Lösungsmittels nöthige Temperatur bringt. Die hierbei entstehende Lösung wird sodann in einen zweiten Behälter abgelassen, in dem sie abgekühlt wird; der Schwefel scheidet sich hierbei in fester Form ab und wird durch Filtration von dem Lösungsmittel getrennt.

Ueberführung des in Destillationsgasen oder Verbrennungsgasen enthaltenen Cyans in lösliche Eisencyanverbindungen. Nach W. Feld (D. R. P. Nr. 144 210) wird zur Absorption des Cyans eine Lösung oder Suspension von Carbonaten, Hydraten, Oxyden oder Sulfiden der Alkali-, Erdalkalimetalle, des Magnesiums, des Aluminiums oder des Ammoniaks zusammen mit eisenoxydfreiem Eisenoxydul verwendet. Auf je 1 Mol. Eisenoxydul sollen mindestens 4 At. eines einwerthigen Alkalimetalls oder 2 At. eines zweiwerthigen das Alkali vertretenden Metalles kommen. Die Umsetzung geht nach folgenden Gleichungen vor sich:



Berliner Blau kann, so lange Eisenoxyd ferngehalten wird, nicht entstehen.

Bei der Gewinnung von Cyan aus Destillationsgasen o. dgl. werden nach W. Feld (D. R. P. Nr. 151 820) die Gase bekanntlich mit Eisenverbindungen bei Gegenwart von Oxyden, Hydroxyden, Sulfiden oder Carbonaten der Alkalien, Erdalkalien, der Magnesia oder des Ammoniaks gewaschen. Hierbei tritt der Uebelstand auf, dass im Falle der Auswaschung des Cyans aus ammonikhaltigen Gasen ohne Benutzung anderer alkalischer Verbindungen sowohl lösliche wie unlösliche Eisencyanverbindungen entstehen, während bei Benutzung der Carbonate, Oxyde u. s. w. die Aufnahme des Cyanwasserstoffes sehr langsam erfolgt. Feld verwendet eine Auswaschflüssigkeit, welche neben der Eisenverbindung solche Salze enthält, deren Basen als Hydroxyde, Oxyde, Cyanide, Sulfide oder Carbonate beim Erhitzen Ammoniak aus seinen Verbindungen auszutreiben vermögen. Zu diesem Zwecke geeignet sind die Salze der Alkalien, Erdalkalien, der Magnesia und des Manganoxyduls. Der Vorgang verläuft wie folgt:



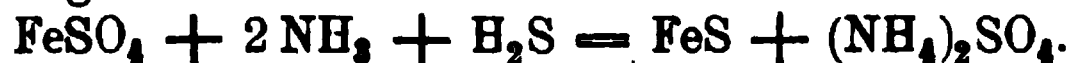
Man erhält hierbei also die Eisencyanverbindungen nur in der löslichen Form.

Auswaschung des Cyans aus dem Gase. W. Feld (J. Gasbel. 1904, 132) untersuchte eine Anlage nach Bueb'schen Verfahren (J. 1900, 32). Die der Gasbewegung nach letzte Kammer des Wäschers wird mit der Eisenoxydulsulfatlösung beschickt. Das in diese Kammer eintretende Gas soll von Cyanwasserstoff befreit sein; durch die Wirkung des im Gase vorhandenen Ammoniaks und Schwefelwasserstoffes soll das Eisenoxydulsalz in Eisensulfid übergeführt werden, unter Bildung von Ammoniumsulfat. Erst nach vollendeter Ausfällung des

Schwefeleisens soll die Flüssigkeit zur Cyanwasserstoffabsorption aus dem ungereinigten Gas benutzt werden. Zu diesem Zwecke wird der Eisensulfidschlamm nach etwa 20stündigem Verbleib in der Fällungskammer in die Absorptionskammern übergepumpt. Drei Absorptionskammern sind vorhanden; in jeder derselben verbleibt der Schlamm wiederum etwa 20 Stunden. In diesen Kammern soll der Cyanwasserstoff unter Zuhilfenahme des im Gase vorhandenen Ammoniaks von dem Eisensulfid gebunden werden, wobei eine unlösliche Eisencyan-Ammonium-Verbindung $(\text{NH}_4)_2\text{FeFe}(\text{CN})_6$ entstehen soll. Diese verlässt den Wäscher in Form eines Schlammes, welcher in normalem Zustande entsprechend 14 Proc. $\text{Fe}_7\text{Cy}_{18}$ Cyan enthält. — Nach Bueb soll die Weiterverarbeitung wie folgt verlaufen: Der rohe Schlamm wird mit Dampf abgekocht, wodurch das freie Ammoniak abgetrieben werden soll. Etwa vorhandenes lösliches Ferrocyanammonium soll dabei quantitativ in unlösliches Doppelsalz übergeführt werden. Der abgekochte Schlamm wird durch eine Filterpresse filtriert. Das unlösliche Cyansalz soll in Form eines Kuchens mit 30 Proc. Berliner Blau in der Presse zurückbleiben. Die abfließende Lauge, welche schwefelsaures Ammoniak enthält, soll auf letzteres verarbeitet werden. — Feld hat aus sämtlichen 4 Kammern des Cyanwäschers des erwähnten Gaswerkes zu gleicher Zeit je 3 Proben entnommen, und zwar je eine Probe etwa $\frac{1}{2}$ Stunde nachdem die betr. Kammer gefüllt war, je eine 10 Stunden später und je eine 21 Stunden nach der Füllung. Die letzte Probe jeder Kammer zeigt demnach die Zusammensetzung des Schlammes kurz vor der Entleerung der betreffenden Kammer: siehe Tabelle S. 47.

Nach Feld verläuft der Absorptionsvorgang in 3 Stadien:

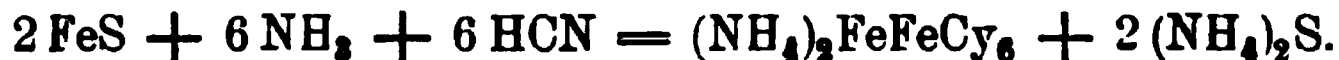
1. Bildung von Schwefeleisen.



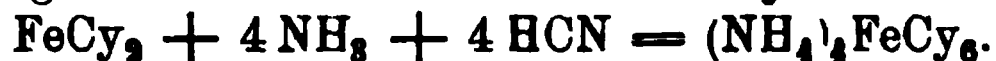
2. Bildung von Eisencyanür und unlöslichem Ammoniumferrocyanid.



daneben findet im Anfang in untergeordnetem Maasse, später reichlicher, folgende Nebenreaction statt:



3. Bildung von löslichem Ammoniumferrocyanid.



mit der Nebenreaction



Das Ammoniakcyanwaschverfahren liefert somit ein Gemisch, welches etwa zu $\frac{1}{3}$ bis zur Hälfte aus löslichem Ferrocyanammonium $(\text{NH}_4)_4\text{FeCy}_6$, zu etwa $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{4}$ aus unlöslichem Eisencyanür $(\text{Fe}_2\text{FeCy}_6)$ und zu $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{4}$ aus unlöslichem Ammoniumferrocyanid $(\text{NH}_4)_2\text{FeFeCy}_6$ besteht. — Für die Praxis ergibt sich die Folgerung, dass die absorbierende Wirkung des Schlammes bedeutend weiter ausgenutzt werden kann, wenn man direct auf die Gewinnung eines möglichst hohen Gehaltes an löslichem Ammoniumferrocyanid hinarbeitet. — Für

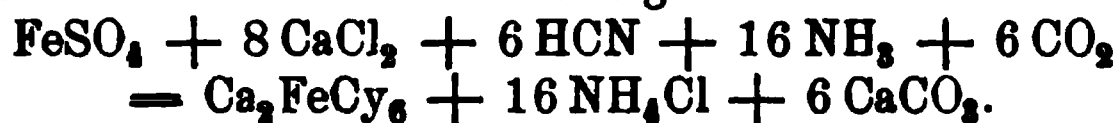
Analysen des Inhaltes aller 4 Kammern des Wäschers.

	FeS	Fe ₇ Cy ₁₈		NH ₃		NH ₃ aus den unlöslichen Fe ₇ Cy ₁₈ als (NH ₄) ₂ FeFeCy ₆		Verunreinigende Schwefelverbindungen			
		löslich	unlöslich	löslich	unlöslich	be-rechnet	vor-handen	NH ₄ SH	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₃	NH ₄ CNS	
Fällungskammer I											
1/2 Std. nach der Füllung	nicht bestimmt	0	0,14	1,8	0	0,01	0	0	0	0,17	} enthält noch unzersetztes FeSO ₄
10 " " "		0	0,28	3,06	0	0,03	0	0	0	0,34	
21 " " "		0	0,52	3,64	0	0,06	0	0,04	0	0,48	
Absorptionskammer II											
1/2 Std. nach der Füllung		0,15	1,04	3,77	0,04	0,12	0,04	0,07	0,1	0,59	} unzersetztes FeSO ₄ nicht mehr vorhanden
10 " " "		0,15	1,28	3,91	0,03	0,15	0,03	0,05	0,14	0,41	
21 " " "		0,27	2,40	3,94	0,14	0,28	0,14	0,04	0,22	0,46	
Absorptionskammer III											
1/2 Std. nach der Füllung	5,9	0,29	4,11	4,25	0,17	0,49	0,17	0,27	0	0,27	} Probe 4c fehlt und ist ersetzt durch nachstehende Proben von normalem Schlamm
10 " " "		0,34	5,21	4,25	0,34	0,61	0,34	0,49	0,44	0,27	
21 " " "	2,1	0,48	7,89	4,42	0,61	0,93	0,61	0,06	0,41	0,38	
Absorptionskammer IV											
1/2 Std. nach der Füllung	0,15	0,48	9,42	4,69	0,85	1,11	0,85	1,01	0,09	0,42	
10 " " "	0,07	4,11	8,61	4,97	0,74	1,02	0,74	0,32	0,26	0,72	
Analysen von fertigem normalen Cyanschlamme.											
Probe 9 fertiger Schlamm	0,00	7,31	7,04	5,64	0,48	0,83	0,48			0,14	
" 20 " "	0,00	8,65	5,55	5,52	0,35	0,66	0,35			0,14	
" 103 " "	0,03	7,43	6,42	5,07	0,76	0,77	0,76	0,04	0	0,18	

Werke, welche den Cyanwasserstoff mit Hilfe des im Gase enthaltenen Ammoniaks auswaschen, empfiehlt es sich, eine so verdünnte Eisenvitriollösung zu nehmen, dass eine nahezu vollkommene Ausnutzung der Absorptionsfähigkeit des Eisens stattfinden kann, und zwar bis zur nahezu vollendeten Ueberführung desselben in lösliches Ammoniumferrocyanid. Da die Äquivalentgewichte von Eisenvitriol ($\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$), löslichem Ferrocyanammonium $(\text{NH}_4)_4\text{FeCy}_6$ und Berliner Blau $\frac{(\text{Fe}_7\text{Cy}_{18})}{3}$ nahezu gleich sind, so hat man, um einen Schlamm mit

14 bis 18 Proc. Blaugehalt zu gewinnen, eine 14 bis 18proc. Eisenvitriollösung zu wählen. Jedenfalls sollte man über eine 20proc. Lösung ($200 \text{ k } \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in 1 cbm Wasser) nicht hinausgehen. Mit einer solchen Lösung lässt sich ein Schlamm erzielen, welcher bei geringerer Belastung des Wäschers besser absorbiert und einen höheren Blaugehalt liefert als die von Bue b vorgeschriebene Concentration. — Nach dessen fernerer Angabe sollen bei der Abtreibung des im Cyanschlamme enthaltenen freien Ammoniaks die etwa in löslichem Zustande noch vorhandenen Cyanverbindungen quantitativ in unlösliches Ferrocyanammonium-Doppelsalz verwandelt werden. Nach Feld ist dieses nicht der Fall. — Fernere Versuche ergaben, dass der gewonnene Ammoniak-Cyanschlamme am zweckmässigsten durch Auskochen mit Dampf unter Zusatz von Alkalien oder von Eisenverbindungen unter Gewinnung von theils flüchtigem, theils löslichem oder von ausschliesslich löslichem Ammoniak ausgekocht wird, wobei ein gut filtrirbarer, hochprocentiger Cyanschlamme erhalten wird, welcher völlig frei von Ammoniak ist. — Freies Aetznatron und freies Ammoniak sowie ein Gemisch von Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure vermögen bei Zimmertemperatur bei Gegenwart von freiem Schwefel, Berliner Blau in Rhodan überzuführen. — Freier Aetzkalk und Soda führen, selbst in grossem Ueberschuss angewendet, bei Zimmertemperatur und bei Gegenwart von Schwefel, Berliner Blau nicht in Rhodanverbindungen über. — Ferner geht aus den Versuchen hervor, dass das Ammoniak-Cyanwaschverfahren nur dann keine Cyanverluste durch Rhodanbildung im Gefolge haben kann, wenn das Gas vollkommen frei ist von Sauerstoff, bez. wenn das Gas keine Bestandtheile enthält, welche freien Schwefel aus dem Schwefelwasserstoff oder dem zur Absorption verwendeten Schwefeleisen abscheiden können. Sobald diese Bedingungen nicht innegehalten werden, treten Cyanverluste ein. Aus diesem Grunde auch ist das Ammoniak-Cyanwaschverfahren nicht anwendbar auf die Cyangewinnung aus Kokereigasen, da letztere einen viel höheren Gehalt an Sauerstoff aufweisen, als das Gas der Gaswerke. — Ferner zeigen diese Versuche auch, dass die durch das Ammoniak-Cyanwaschverfahren aus Leuchtgas oder Kokereigas erzielten Ausbeutezahlen durchaus nicht identisch sind mit dem wirklich in den Gasen vorhandenen Cyanwasserstoff. Die Ausbeuten bei dem Ammoniak-Cyanwaschverfahren werden um so niedriger sein, je sauerstoffreicher ein Gas ist, und sie werden stets im umgekehrten

Verhältnisse zum Sauerstoffgehalt steigen oder fallen. Nur die genaue Bestimmung des Gehaltes an Cyanwasserstoff und Rhodanwasserstoff in dem Gase hinter dem Wäscher kann über die wirkliche Ausbeute Aufschluss geben. — Nur wenn man die Absorption so vornimmt, dass das Ammoniak im Augenblick des Zusammentreffens mit dem Eisensulfid durch Salzbildung gebunden wird, d. h. wenn es verhindert wird, mit dem Ferrocyan in Verbindung zu treten, ist Aussicht vorhanden, die rhodanbildende Wirkung des Ammoniaks zum grössten Theil aufzuheben. Dies könnte dadurch erreicht werden, dass die Absorption in einer Lösung vorgenommen wird, welche neben Eisensulfat noch ein Salz enthält, dessen Base an Stelle des Ammoniaks mit dem Ferrocyan in Verbindung tritt. Neben vielen anderen Salzen kann man Calciumchlorid hierzu verwenden. Unter Berücksichtigung des Gehaltes des Gases an Kohlensäure verläuft dann die Reaction wie folgt:



Versuche, welche in dieser Richtung angestellt wurden, scheinen in der That ein günstiges Ergebniss zu liefern.

Cy angewinnung nach dem Bueb'schen Verfahren im Gaswerk Hannover. Nach Körtling (J. Gasbel. 1904, 45) muss das Gas am Eingang des Cyanwäschers vollständig theerfrei sein, weil theerhaltiger Cyanschamm für die weitere Verarbeitung unbrauchbar ist. Der Cyanwäscher ist ein sog. Standardwäscher mit vier Kammern. Drei Kammern sind mit Holzbündeln gefüllt und dienen zur Absorption des Cyans; in der dem Ausgang des Wäschers zunächst befindlichen vierten Kammer wird die Waschflüssigkeit umgesetzt. Diese Kammer enthält rotirende Blechscheiben, zwischen denen starke Ketten als Rührwerk aufgehängt sind. Die Waschflüssigkeit besteht bekanntlich aus einer Eisensulfatlösung, welche in der vierten Kammer durch den Einfluss des in dem durchstreichenden Gase enthaltenen Ammoniaks und Schwefelwasserstoffes in Schwefeleisen und schwefelsaures Ammoniak übergeführt wird. Diese umgesetzte Flüssigkeit wird mittels einer Flügelpumpe den mit Holzbündeln gefüllten drei Cyan-Absorptionskammern zugeführt, und verlässt die dem Eingang zunächst liegende Kammer als Cyanschamm von etwa 10 bis 13 Proc. Blau- und 5 bis 6 Proc. Ammoniakgehalt. — Früher wurde etwa 1,4 g Blau für 1 cbm Gas verkauft, jetzt über 4 g, also das Dreifache. Da für Blau in ausgenutzter Reinigungsmasse etwa derselbe Preis bezahlt wird, wie für Blau im Schlamm, so hat man also auch die dreifache Einnahme gegen früher. Dagegen erleidet man einen grossen Verlust durch den Verkauf von Ammoniak im Cyanschamm. Es verbleibt bekanntlich etwa $\frac{1}{3}$ des in der Kohle enthaltenen Ammoniaks im Cyanschamm in gebundener Form, und da man das Ammoniak in Hannover viel höher verwerthen kann, als zu dem Preise, der durch den Abnehmer des Cyanschammes gezahlt wird, so verbleibt aus der Cyanwäsche fast gar kein Gewinn. — Die Auswaschung des Naphthalins erfolgt in den beiden dafür bestimmten Kammern nicht

vollständig. Das Oel in der ersten Kammer absorbiert leicht 25 Proc. Naphtalin, das in der zweiten erreicht dann 8 bis 10 Proc., aber es bleibt immer noch etwas Naphtalin im Gase, das in einer oder in mehreren folgenden Kammern sicher vom Oel aufgenommen werden würde. — Während nun früher bei der Abkühlung des Gases die Naphtalindämpfe vom Theer absorbiert wurden und mit ihm abflossen, wird jetzt das Naphtalin in den bekannten Blättchen hinter dem Naphtalinwäscher in jedem Apparate abgeschieden, der das Gas weiter abkühlt; zunächst also in den Luftkühlern und dann in den Wasserkühlern, in welchen Apparaten man früher nie Naphtalin wahrnahm. Das mit Naphtalin gesättigte Oel wird ins Theerbassin gelassen und als Theer verkauft. Da der Preis für das Oel nicht erheblich höher als der Verkaufspreis für Theer ist, so ist die Naphtalinwäsche verhältnissmässig billig.

Den Naphtalin- und Cyanwäscherbetrieb im Gaswerk Darmstadt untersuchte Keppler (J. Gasbel. 1904, 245). Die ersten beiden Kammern des Standardwäschers sind mit Anthracenöl für die Entfernung des Naphtalins gefüllt, die übrigen vier mit gesättigter Eisenvitriollösung, welche in bekannter Weise dem Gasstrom entgegengeführt wird. Ist die erste Kammer, auf welche das Gas zuerst trifft, an Cyan gesättigt, so wird sie entleert, der Inhalt der zweiten Kammer nach der ersten gepumpt, der Inhalt der dritten nach der zweiten, ebenso rückt der Inhalt der vierten Kammer vor und die leer gewordene vierte Kammer wird mit frischer Eisenvitriollösung gefüllt. In der vierten Kammer findet zunächst eine Fällung des Eisens statt und da das Rohgas neben dem Ammoniak auch Schwefelwasserstoff enthält, wird das Eisen als Schwefeleisen gefällt. Auf je 8,2 k Eisenvitriol wird hierbei 1 k Ammoniak verbraucht; demgemäss ist auch der Gehalt der vierten Kammer an gebundenem Ammoniak etwa 3,3 Proc. Eine Aufnahme von Cyan findet hier in der vierten Kammer nur in Spuren statt, weil die drei davor liegenden Kammern das Cyan beinahe vollkommen aus dem Gas entfernt haben. Wird aber nun umgepumpt, so kommt der Inhalt der vierten Kammer in die dritte und dort beginnt die eigentliche Cyanaufnahme. Das Cyan treibt aus dem Schwefeleisen Schwefelwasserstoff aus, es bildet Ferrocyan und dieses wieder mit Ammoniak und Schwefeleisen das unlösliche Ferroammonferrocyanid, das den wesentlichen Bestandtheil des Cyanschlammes ausmacht. Dieser Vorgang findet in der zweiten und ersten Kammer seinen Fortgang und die ehemalige Füllung der vierten Kammer reichert bei ihrer Wanderung nach der ersten Kammer ihren durchschnittlichen Blaugehalt auf 2,2, dann 10,86 und endlich auf 13,7 Proc. Blau an. Hat die erste Kammer diesen Cyan Gehalt erreicht, so kann sie nur wenig Cyan mehr aufnehmen und kann als gesättigt betrachtet werden. Das Eisenoxydul, der eigentlich wirksame Bestandtheil der Cyanreinigung, ist damit praktisch aufgebraucht und dieser Zustand sollte der Punkt sein, bei dem man die erste Kammer ablässt und die übrigen umpumpt. — Der Ammoniakverbrauch bei der

Cyanreinigung setzt sich zusammen: aus dem Ammoniak, welcher zur Fällung des Eisens diente, dem Ammoniak, das sich in der unlöslichen Cyanverbindung vorfindet, und dem in der Hauptsache als „flüchtiges“ Ammoniak gelösten Antheil. Dieser letztere ist für die Durchführung des Verfahrens von grosser Bedeutung, weil er die Cyanaufnahme ungemein begünstigt. Der Ammoniakbedarf kann bis gegen 2 g für 1 cbm Gas steigen; der Ammoniakgehalt des Gases sollte normaler Weise 3 g im Cubikmeter sein, es kann aber ohne besonderen Schaden für die Durchführung des Verfahrens der Ammoniakgehalt des Gases auch gelegentlich unter diese Grenze fallen, unter 2 g darf der Ammoniakgehalt aber nie fallen. Dies lässt sich leicht durch Regelung der Vorkühlung und sparsame Spülung der vor dem Wäscher stehenden Apparate erreichen. Darnach hat sich für die durchschnittliche Zusammensetzung des dortigen Gases ergeben, dass man nicht schon umpumpt, wenn alles Eisen ausgefällt ist, wie dies anderwärts geschieht. Die Ausfällung des Eisens ist schon viel früher vollendet, als die wünschenswerthe Anreicherung an Blau in der ersten Kammer erreicht ist, es wird deshalb gewartet, bis der Inhalt der ersten Kammer nahezu gesättigt ist. Das hängt natürlich von der Cyanmenge ab, die das Gas jeweils mit sich führt; diese ist zwar schwankend, es kommen Mengen entsprechend 1,2 bis 3,2 g Blau im Cubikmeter vor, aber meist hält sie sich doch ziemlich gleichmässig entsprechend 2 g Blau im Cubikmeter. Der erzielte Schlamm enthält 13 bis 14 Proc. Blau. Uebrigens ist dieses Blau nicht ausschliesslich in unlöslicher Form vorhanden; es sind immer 10 bis 35 Proc. Gesamt-Blau im Schlamm gelöst. Es bildet eine zähflüssige Masse, die direct in das Versandtfass abgelassen wird. Das Gas hat, wenn es den Wäscher verlässt, häufig nur noch Spuren von Cyan. — In den ersten 5 Monaten d. J. wurden 6877 t Kohle entgast und dabei 1 990 420 cbm Gas erhalten. Dabei fiel 5345 k Blau ab, für die 1176 Mk. erzielt wurden, das ist ein Erlös von 60 Pfg. für 1000 cbm Gas. Die Ammoniakmenge, welche im Cyanschlamme zum Verkauf kam, betrug in derselben Zeit: 2769 k, dafür wurden erlöst 1505 Mk., das ist wieder auf 1000 cbm Gas eine Einnahme von 75 Pfg. — Bekanntlich wird das Gas zur Entfernung des Naphtalins mit Anthracenöl, also den jenseits von 270° übergehenden Bestandtheilen des Theeröles gewaschen. Zeigt es sich, dass zwischen 200 und 270° 30 Proc. übergehen, so wird das Anthracenöl erneuert, diese Probe genügt vollkommen und es hat sich gezeigt, dass die entsprechende Naphtalinconcentration im Oel nach 80 000 bis 100 000 cbm Gasdurchgang erreicht ist. In Folge dessen werden immerhin im Jahr etwa 20 t Oel nöthig sein. 1 t Oel kostet 100 Mk. und kann nur als Theer wieder verkauft werden, so dass da 75 Mk. Materialkosten für 1 t Oel in Anrechnung zu setzen sind, das wäre eine Jahresausgabe von rund 1500 Mk., die die Production von 1000 cbm mit mindestens 30 Pfg. belastet. Der Naphtalinwäscher ist also, so werthvoll seine Dienste in Bezug auf die Verhütung von Naphtalinverstopfungen sind, doch noch etwas theuer.

Gasreinigung in der Kölner Gasanstalt. Nach Bärenfänger (J. Gasbel. 1904, 388) ergaben Versuche, dass es nicht lohnt, Gasreinigungsmasse häufiger als 13mal zu benutzen. Der Cyan- und Schwefelgehalt in 100 cbm Gas der Kölner Werke beträgt:

Cyan	Maximum	Minimum	Durchschnitt
In der Vorlage	276 g	203 g	241 g
Nach den Kühlern . . .	250 „	163 „	226 „
Nach den Scrubbern . .	246 „	150 „	210 „
Nach dem I. Reiniger . .	178 „	103 „	140 „
Nach dem II. Reiniger . .	102 „	77 „	97 „
Nach dem III. Reiniger .	87 „	40 „	46 „
Im gereinigten Gase . .	66 „	30 „	45 „
Schwefelwasserstoff	Maximum	Minimum	Durchschnitt
Vor der Condensation .	1,3 Proc.	0,7 Proc.	0,9 Proc.
„ den Scrubbern . . .	1,1 „	0,5 „	0,8 „
„ der Reinigung . . .	0,9 „	0,4 „	0,7 „
Ammoniak	Maximum	Minimum	Durchschnitt
Vor den Kühlern	550 g	135 g	300 g
„ „ Scrubbern	445 „	58 „	230 „
„ „ Reinigern	11,9 „	0,7 „	3,7 „

An Kohlensäure betrug der höchste Gehalt 2,40 Vol.-Proc., der niedrigste 1,20 Vol.-Proc., der mittlere 1,70 Vol.-Proc. Der Gehalt an Schwefel in 100 cbm Leuchtgas war im Durchschnitt 48,86 g S — 0,0143 Vol.-Proc. Schwefelkohlenstoffdampf.

Carbonylferrocyan Eisen in Reinigungsmassen wurde von M. Stoecker (J. Gasbel. 1904, 338) nachgewiesen. Der violette Farbstoff $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{CO}(\text{CN})_5$, entsprechend dem Carbonylferrocyan Kalium $\text{K}_3\text{FeCOCy}_5$, beträgt nur etwa 0,1 Proc. der Reinigungsmasse. Nach den üblichen Methoden der Blaubestimmung wird die Summe von Blau und Violett erhalten. Für die Bewerthung der Reinigungsmasse ist dies völlig gleichgültig, denn es ist die in derselben enthaltene Menge äusserst gering und lässt sich ohne Schwierigkeiten in einfache Ferrocyanverbindungen überführen.

Entfernen des Schwefelkohlenstoffs aus Leuchtgas. Nach L. Greville (J. Gaslight. 1903, 305) müssen Kohlensäure und Schwefelwasserstoff zuerst aus dem Gase entfernt sein, indem in den Kästen Kalk und Eisenmasse in einem Verhältniss je nach der Zusammensetzung des Rohgases angewandt werden. Die Reinigung von Schwefelkohlenstoff erfolgt alsdann in einem weiteren Kalkreiniger, dessen Kalk zuvor durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff in Calciumsulfhydrat (CaSOH_2) übergeführt ist. Auf 34 Th. Schwefelwasserstoff werden alsdann 76 Th. Schwefelkohlenstoff in der Form von Sulfocarbonat (CaCS_2) abgeschieden. Dieser Kalkreiniger wird am besten in der Weise vorbereitet, dass man kohlensäurefreies, jedoch noch Schwefelwasserstoff enthaltendes Gas durchleitet. — Nach O. W. Dougan (J. Gaslight. 1904, 840) können die Calciumsulfidkästen vor oder nach den Eisenoxydreinigern eingeschaltet werden, auf jeden Fall muss aber

die Kohlensäurereinigung voraufgehen. Aus praktischen Gründen empfiehlt sich folgende Reihenfolge: Kalkkästen zur Kohlensäureabsorption; Sulfidkästen zur Schwefelkohlenstoffabsorption, Eisenreiniger zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs. Zur erfolgreichen Durchführung der Absorption des Schwefelkohlenstoffs ist darauf besonders zu achten, dass das den Betrieb verlassende Ammoniakwasser so stark ist, wie im Interesse einer guten Ammoniakabsorption thünlich, ferner dass die Umwandlung des frisch gelöschten Kalks in Schwefelcalcium bei nicht zu niedriger Temperatur ausgeführt wird und dass auf keinen Fall Kohlendioxyd in die Sulfidkästen gelangt, sowie dass während des Betriebs kein Sauerstoff mit dem Gase den Sulfidkästen zugeführt wird. Bei Eisenreinigung mit Luftzusatz darf man erst hinter den Sulfidkästen die Luft dem Gase beimischen. Das Sulfid selbst soll nur zur Wiederbelebung mit Luft in Berührung gebracht werden, wenn ein Sulfidkasten als verbraucht ausgeschaltet worden ist. (J. Gasbel. 1904, 774.)

Abdestilliren der Steinkohle durch hochoerhitztes Gas. E. Blas (J. Gasbel. 1904, 986) versuchte Steinkohle dadurch zu entgasen, dass er durch die Kohle erhitztes Leuchtgas oder Wassergas leitete. Bei auf 670 bis 700° erhitztem Wassergas wurde mehr Ammoniak erhalten als bei der gewöhnlichen Entgasung.

Autocarburation von Wassergas im Gaswerke Ludwigs-hafen. Nach Croissant (vgl. S. 71) führt in jede Retorte von der Hinterwand aus ein gusseiserner Stutzen, drei solcher Stutzen sind durch ein schmiedeisernes Zuführungsrohr, das von dem gusseisernen Hauptwassergaszuführungsrohr abzweigt, verbunden. Zwischen jedem Einführungsstutzen und dem schmiedeisernen Zuführungsrohre ist ein Hahn eingeschaltet, desgleichen kann jedes der schmiedeisernen Zuführungsrohre durch einen Hahn von der gusseisernen Hauptleitung abgeschlossen werden. Der Zuführungsstutzen ist so eingerichtet, dass er jeder Zeit mittels eines Aufräumers durchstossen und etwa an der Eintrittsstelle in die Retorte sich ansetzender Graphit o. dgl. entfernt werden kann. Zur Erreichung desselben Lichtwerthes ist weniger Benzol erforderlich, als wenn das Wassergas nicht durch die Retorte geführt wurde.

Autocarburation von Wassergas. In Königsberg wurde nach Kobert (J. Gasbel. 1904, 429) seit 1898 Wassergas mit Benzol carburirt. Die Mischung zwischen Kohlengas und Wassergas geschah dicht vor den Stadtdruckreglern. Versuche, uncarburirtes Wassergas dem Leuchtgas zuzusetzen, ergaben, dass in den Stunden der Maximalgasabgabe, also bei der grössten Geschwindigkeit im Rohrnetz, höchstens 10 Proc. Wassergas im abgegebenen Gase enthalten sein konnten, ohne dass wesentliche Beeinträchtigungen eintraten. Mit Benzolcarburation (je nach Wassergasbeschaffenheit 85 bis 100 g für 1 cbm Wassergas) konnte die stündliche Wassergasabgabe bis 27 Proc. Wassergas enthalten; es durfte also der Wassergasgehalt des Mischgases nur zwischen 10 und 30 Proc. schwanken. 1903 wurde dieses Wassergaswerk nach dem neu erbauten Gaswerk überführt und nach verschiedenen Verbesserungen

und den neuen Verhältnissen angepassten Aenderungen unter Verwendung der sog. Autocarburation in Betrieb genommen. Während des ersten Probetriebes ergab sich, dass hohe Beimischungen ohne Benzolzusatz (etwa 50 Proc. Wassergasgehalt) im Mischgase wohl möglich sind, ohne die Gasabgabe in Frage zu stellen, dass aber so weitgehende Installationsänderungen an Bunsenbrennern dabei erforderlich werden, dass entweder so hohe Beimischungen die Regel bleiben müssen oder ohne zwingenden Grund nicht vorkommen dürfen. Wiederum stellte sich als zulässige obere Grenze ein Wassergasgehalt von 30 Proc. als passend heraus. Freilich konnte hierbei von jeder Benzolcarburation abgesehen werden, so dass ein grosser wirthschaftlicher Vorthail durch die Autocarburation festgestellt wurde. Bei der Inbetriebsetzung der Wassergaseinführung in die Retorten konnte in den etwa ersten 14 Tagen keine Veränderung des Anspruchs an Unterfeuerung bemerkt werden, alsdann stieg diese ziemlich schnell um etwa 1,5 k Koks auf 100 k Vergasungsmaterial. Analysen des Gases (Tabelle) ergaben,

Versuch		CO ₂	C _m H _n	O	CO	CH ₄	H ₂	N	Wassergasgehalt
Nr.	Zeit der Ladung Min.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
1	15	2,8	2,2	0,4	11,2	25,8	52,5	5,1	19,3
	30	2,4	2,2	0,5	10,9	28,1	50,5	5,4	
	60	2,4	2,0	0,4	10,4	27,6	52,0	5,2	
2	15	2,4	2,2	0,3	11,5	26,5	52,0	5,1	24,7
	30	2,6	2,2	0,4	11,5	26,8	51,8	4,7	
	60	2,6	1,8	0,4	12,2	25,9	52,8	4,3	
3	15	2,4	2,0	0,4	11,8	25,4	54,5	3,5	17,2
	30	2,4	2,2	0,4	11,6	26,4	54,4	2,6	
	60	2,4	2,0	0,4	11,8	26,2	53,9	3,3	
4	15	2,0	2,2	0,4	11,4	25,8	53,5	4,7	19,2
	30	2,2	2,0	0,4	11,8	25,9	53,4	4,3	
	60	2,2	2,0	0,4	11,8	26,2	52,7	4,7	
5	15	2,4	2,6	0,5	12,4	26,1	52,6	3,4	20,4
	30	2,4	2,4	0,5	12,2	26,6	52,4	3,5	
	60	2,4	2,4	0,4	12,8	25,8	51,8	4,4	

dass der mittlere gemessene Kohlensäuregehalt im Mischgase niedriger war als der aus Kohlengas, Wassergas und Mischungsverhältniss berechnete Gehalt. Ebenso wurden weniger schwere Kohlenwasserstoffe, aber mehr Methan und weniger Kohlenoxyd gefunden, so dass in der Retorte Umsetzungen stattfinden, voraussichtlich besonders durch den Wassergehalt des Wassergases. Ein Wärmegewinn konnte nicht festgestellt werden. (Vgl. J. Gasbel. 1904, 826.)

Einführung von Wassergas in die Retorten. Nach H. Croissant (J. Gasbel. 1903, 1069) besteht die Versuchsanstalt in

Frankfurt a. M. aus einem Ofen mit 6 Retorten, einem Wassergasgenerator, den Kühl- und Reinigungsapparaten, dem Stationsmesser und zwei Behältern; in dem kleineren befand sich das Wassergas, in den grösseren wurde das Mischgas übergeführt. Die Wassergaszuführung soll möglichst sofort nach dem Laden der Retorte erfolgen und je nach der Dauer der Gasung $\frac{3}{4}$ bis $\frac{5}{4}$ Stunden andauern. Die günstigsten Resultate wurden bei verhältnissmässig kurzer Dauer des Zusatzes erzielt; geradezu verschlechternd scheint der Zusatz zu einer andern Zeit als im Anfange der Gasung zu wirken. — Das zugeführte Wassergas hatte im Mittel folgende Zusammensetzung:

	I	II	III	IV	V	VI
CO ₂	5,1	4,5	4,5	5,0	5,1	4,5
C _n H _m	—	—	—	—	—	—
CO	35,8	35,4	37,5	38,0	38,5	37,5
H ₂	54,0	54,2	53,2	52,0	51,5	53,4
CH ₄	0,5	0,7	0,3	0,5	0,7	0,3
N ₂	4,6	5,2	4,3	4,5	4,2	4,3

Das erhaltene Gasgemisch:

	I	II	III	IV	V	VI	VII
CO ₂	3,6	3,44	3,49	1,83	3,16	1,77	2,0
C _n H _m	1,10	2,60	2,10	2,80	2,35	2,68	3,59
CO	17,3	12,4	14,15	11,88	11,17	11,76	10,09
H ₂	52,2	55,60	55,34	53,0	54,99	54,6	54,55
CH ₄	22,4	23,00	20,55	26,05	26,60	26,0	25,62
N ₂	3,4	3,0	4,37	5,45	1,37	3,19	4,15
Auf 100 cbm Kohlengas waren Wassergas zugeführt	42,3	34,3	33,2	24,8	22,0	18,2	0

Ein Gewinn an schweren Kohlenwasserstoffen konnte gegenüber dem erzielten Kohlenleuchtgase ohne Wassergaszusatz nicht beobachtet werden, wohl aber ein starker Zuwachs an Methan. — Bei sehr niedriger Ofentemperatur steht ein Erfolg von dem Autocarburationsverfahren nicht zu erwarten; bei sehr hohem Wassergaszusatz (etwa 50 cbm) sinkt der Heizwerth der Volumeneinheit, ebenso wie die Heizwerthausbeute für 100 k Kohle so herab, dass man unter diesen Verhältnissen statt eines Gewinnes wohl einen Verlust erzielt; bei einem Wassergaszusatz von etwa 33 cbm und niedriger Temperatur der Oefen scheint der Erfolg des Verfahrens günstigsten Falles gleich Null zu sein¹⁾. Charakteristisch

1) Es wird noch bemerkt, dass das Behältergas mit dem Junkers-Calorimeter untersucht wurde; es wurden 5 bis 10 l zur Bestimmung des Heizwerthes verwendet, aber bei vier calorimetrischen Messungen immer verhältnissmässig hohe Differenzen erhalten. Die Messungen stimmen auch schlecht mit dem aus der Zusammensetzung errechneten Heizwerthe. Vgl. F. Fischer: Taschenbuch für Feuerungstechniker, 5. Aufl. S. 49 (Stuttgart 1904).

für den Gang der Kohlenleuchtgasproduction bei Wassergaszusatz ist der directe Einfluss der zugesetzten Wassergasmengen auf die jeweilige Kohlengasentwicklung. Kurz nach dem Ansteigen des Wassergaszusatzes findet ein Sinken der Leuchtgasentwicklung statt; sinkt der Zusatz, so hebt sich kurz darnach wieder die Leuchtgasentwicklung, um beim abermaligen Steigen der Wassergaszusatzmengen wieder zu fallen und in den meisten Fällen nach Beendigung des Wassergaszusatzes noch einmal etwas anzusteigen, dann einige Zeit constant zu bleiben und zum Schlusse allmählich abzusinken. — Croissant betont, der Wassergaszusatz müsse möglichst sofort nach Beschickung der Retorten erfolgen und dürfe über eine gewisse Zeit hinaus nicht ausgedehnt werden. Diese Zeit muss für jede Kohle noch besonders durch Versuche bestimmt werden. Für jede Kohlenart scheint eine einzige bestimmte Zusatzmenge auf die Erhaltung der Kohlenwasserstoffe am günstigsten zu wirken; dieselbe dürfte zwischen 40 und 60 cbm Wassergaszusatz zu 100 cbm Kohlengas liegen. Der Gewinn an Kohlenwasserstoffen scheint sich mit der wachsenden Ofentemperatur zu steigern.

Die Autocarburation auf dem Gaswerke Mariendorf ergab in einer Versuchsanlage nach E. Drory (J. Gasbel. 1904, 769) einen Wärmegewinn.

Einleiten von Wassergas in die gasenden Kohlen-gasretorten. A. Albrecht (J. Gasbel. 1904, 493) leitete Wassergas in die Retorten unmittelbar nach dem Laden bis zur Hälfte der Destillationsdauer, so dass auf 100 Th. Leuchtgas 40 Th. Wassergas kamen. Dabei ist die Koksausbeute praktisch die gleiche geblieben, beim Betrieb auf autocarburirt Gas mit 67,7 k bez. 72,5 k aus 100 k Kohle gegen 68 k bez. 72,2 k aus 100 k Kohle beim Betrieb auf reines Steinkohlengas. In der Gasausbeute zeigen sich aber bedeutende Unterschiede, beim Betrieb auf reines Steinkohlengas 28,1 cbm bez. 29,3 cbm bez. 29,6 cbm aus 100 k Kohle gegen 28,3 cbm bez. 27 cbm aus 100 k Kohle beim Betrieb auf autocarburirt Gas mit im Mittel 28 Proc. Blauwassergasbeimischung. Der erste geringere Werth von 28,1 cbm Gasausbringen bei der Erzeugung reinen Steinkohlengases findet seine Erklärung in dem Umstand, dass er die Ausbeuteziffer des Versuchsofens in den ersten Tagen angibt. Zieht man die gesammten Werthe zusammen, so erhält man unter Berücksichtigung der ersten Betriebstage für reines Steinkohlengas 28,6 cbm, mit Ausschaltung derselben 29,4 cbm aus 100 k Kohle, für autocarburirt Gas 27,6 cbm aus 100 k Kohle, d. h. im ersten Falle 3,8 Proc., im zweiten 6,5 Proc. Verlust an Gasausbringen beim Betrieb auf autocarburirt Gas. Die aus 100 k in der Retorte entgaster Kohle im Gas gewonnenen unteren Wärmeeinheiten ergeben im Durchschnitt für reines Steinkohlengas 148 780 w, 155 780 bez. 164 720 w in den Reihen 1, 3 und 5 und für autocarburirt Gas 150 820 w bez. 148 430 w in den Reihen 2 und 4, das bedeutet Verluste von 3,2 bez. 9,0 Proc. in Folge des Autocarburationverfahrens. Das Ausbringen an Leuchtwerth zeigt den stärksten Abfall, dasselbe geht von 4270 Stunden-

kerzen aus 100 k Kohle (beim Betrieb auf reines Steinkohlengas) auf 3160 Stundenkerzen aus 100 k Kohle (beim Autocarburationsbetrieb) herunter: das entspricht einem Verlust von 26 Proc.

Versuchsreihe Nr.	Steinkohlengas				Autocarb. Kohlengas			
	1 und 3	5	2	4	Be- trieb	Be- hälter	Be- trieb	Be- hälter
Aus	Be- trieb	Be- hälter	Be- trieb	Be- hälter	Be- trieb	Be- hälter	Be- trieb	Be- hälter
Zahl der Analysen	15	5	12	4	12	5	12	5
Kohlendioxyd . .	2,2	2,2	2,1	2,2	3,0	2,8	2,8	2,9
Schwere Kohlen- wasserstoffe . .	5,6	5,5	5,4	5,3	4,1	3,9	4,5	4,4
Kohlenoxyd . .	7,8	8,1	6,8	6,7	14,1	14,7	15,0	15,5
Wasserstoff . .	49,2	49,7	50,0	50,6	52,6	53,5	51,2	51,2
Methan	33,1	32,8	34,2	34,3	21,9	21,3	23,8	23,1
Stickstoff und Wasserdampf .	2,1	1,7	1,6	0,9	4,3	3,7	2,7	2,9

Leuchtgas-Wassergas. Nach dem Betriebsbericht vom 1. 4. 1903 des Gaswerks Mühlheim a. d. R. wurden 2 846 180 cbm Steinkohlengas und 186 460 cbm Wassergas hergestellt. Entgaste Kohle 9470 t, Gas aus 100 k Kohlen 30,05 cbm, Kohle für Retorte und Tag 725,3 k, Koks erzeugt 6540 t, Koks zur Retortenfeuerung 1390 t, Koks zur Vergasung von 100 k Kohlen 14,66 k, Koks vergast zur Wassergaserzeugung 185 t, Wassergas aus 100 k Koks 100,8 cbm, Koks zum Verkauf erübrigt aus 100 k Kohlen 44,3 cbm, Benzol zur Wassergaserzeugung 17 110 k, Benzol für 1 cbm erzeugtes Wassergas 91,7 g. Eisenvitriol zur Cyanwäsche verbraucht 15 539 k, Anthracenöl zur Naphtalinwäsche verbraucht 5273 k.

Die Analyse von reinem Steinkohlengas und bei Zusatz von 17 Proc. Wassergas ergab:

	Kohlengas	Wassergas-Mischgas
Wasserstoff	50,12	51,38
Methan	32,18	28,64
Schwere Kohlenwasserstoffe . .	4,98	3,98
Kohlenoxyd	8,72	10,38
Kohlensäure	2,30	2,50
Sauerstoff	0,00	0,30
Stickstoff	1,70	2,82

Leuchtgas-Wassergas. Nach dem Bericht vom 1. 4. 1903 des Gaswerk Magdeburg betrug die entgaste Kohlenmenge 12 245,6 t westfälische und 32 497 t englische, zusammen 44 743 t. Die Ausgaben für Kohlen betrugen 828 563 Mk. oder 1,85 Mk. für 100 k. Die Gasausbeute belief sich auf 31,15 cbm aus 100 k Kohlen. Das Kohlegewicht für eine Retortenladung betrug 210 k, die Gasausbeute für Retorte und Tag 240,8 cbm; die Unterfeuerung für 100 k Kohlen betrug 13,87 k oder für 100 cbm Gas 44,52 k. Von Wassergas betrug die Erzeugung 904 830 cbm. Dazu waren erforderlich: 43 150 k = 35 971,29 Mk. Paraffinöl, 740 610 k = 11 109,15 Mk. Koks für die Generatoren, 314 590 k = 3316,53 Mk. Koks für die Kesselfeuerung und 3681,72 Mk.

für Arbeitslöhne, zusammen 54 078,69 Mk. Hiervon gehen ab: Erzeugung von 126 790 k Oeltheer 100 k 2,30 Mk. = 2916,17 Mk., bleiben Herstellungskosten 51 162,52 Mk. oder 5,66 Mk. für 100 cbm Gas; davon entfallen auf Paraffinöl 3,97 Mk., auf Koks 1,23 Mk., auf Kesselfeuerung 0,37 Mk., auf Arbeitslohn 0,41 Mk., zusammen 5,98 Mk.; ab für Theer-erzeugung 0,32 Mk., bleiben 5,66 Mk. wie oben. Analysen ergaben:

	Kohlen- bez. Mischgas	Leucht- wassergas
Wasserstoff	52,62	37,00
Methan	30,43	13,10
Kohlenoxyd	8,32	33,22
Schwere Kohlenwasserstoffe . .	3,50	8,64
Kohlensäure	1,54	3,68
Sauerstoff	0,50	0,46
Stickstoff	3,09	3,40

Leuchtgas-Wassergas. Nach W. Niermeijer (J. Gasbel. 1904, 926) wurden in Arnheim Versuche über den Gasverbrauch mit Leuchtgas, welchem 15 bis 19 Proc. carburirtes Wassergas zugemischt war, ausgeführt:

Art des Brenners	Leuchtkraft in HK	Gasverbrauch in l in 1 Stunde	Leuchtkraft für 100 l Gas in HK
Eisen-Schnittbrenner, eng . .	4,8	105	4,6
„ „ weit . .	10,8	144	7,5
„ Fischschwanzbr. eng . .	7,3	127	5,8
„ „ weit . .	8,2	132	6,2
Brays regulator Nr. 2	1,14	81	1,4
„ „ „ 5	4,8	106	4,5
„ „ „ 7	8,1	127	6,4
American regulator, feine Löcher.			
Länge des Cylinders 25 cm . .	12,5	171	7,3
20 „ . .	15,1	171	8,8
15 „ . .	16,9	171	9,9
American governor, grosse Löcher.			
Länge des Cylinders 25 cm . .	14,3	182	7,8
20 „ . .	17,1	182	9,4
15 „ . .	20,2	182	11,1
Gasglühlichtbrenner	92,3	104	88,7
„	46,7	64	73,0

Diese Zahlen zeigen für Schnittbrenner die besten Resultate bei weiter Ausströmungsöffnung, doch ist es vortheilhaft, nur einen geringen Gasdruck anzuwenden. Argandbrenner gaben mit möglichst kurzen Cylindern den besten Erfolg, die Flamme darf jedoch nicht über den Cylinder hinausschlagen.

Benzolcarburirtes Wassergas darf nach G. W. Mc. Kee (J. Chemical 1904, 403) nicht auf 700° erhitzt werden, da sich bei dieser Temperatur das Benzol zu zersetzen beginnt.

Die Zersetzung der Kohlenwasserstoffe beim Erhitzen untersuchte W. H. Birchmore (J. Gaslight. 1903, 305). Beim Hindurchleiten von Methan durch rothglühende, mit Koks gefüllte Röhren bildete sich Kohlenoxyd, Aethylen, Aethan, freier Wasserstoff und Kohlenstoff; ein Theil blieb unzersetzt. Bei Weissglut bildeten sich Propylen, Amylen, Butylen und Hexylen und schliesslich die Additionsproducte des Aethylens, das Benzol und Naphtalin. — Versuche beim Erhitzen im mit Koks gefüllten Rohre ergaben, dass der zur Vergasung der flüssigen Producte angewendete Hitzegrad nur von geringem Einflusse auf die entstehenden Endproducte ist, wenn die Destillationsproducte nicht nochmals durch eine glühende Koksschicht geleitet werden. Stärkeres Erhitzen bei der Destillation bewirkt nur eine raschere Entwicklung der Producte, die Gesamtausbeute bleibt dagegen nahezu constant. Nachträgliches Hindurchleiten der Destillationsproducte durch das glühende Rohr verändert dagegen die Zusammensetzung derselben bedeutend und begünstigt namentlich die Bildung von Naphtalin. — Bei der Condensation wurde bei 105° alles Naphtalin und 92 Proc. des Benzols mit dem Theer condensirt, während die leichten Kohlenwasserstoffe und einige mit hohem Siedepunkt im Gase blieben. Die Paraffine und Olefine scheinen sich bei etwa 100° von den aromatischen Kohlenwasserstoffen zu trennen; dies erklärt, weshalb die leichten Kohlenwasserstoffe der Fettreihe das Naphtalin nicht im Gase zurückhalten. Bei 140° blieb alles Benzol im Gase, während das Naphtalin im Theer blieb; bei 175° wurde auch eine beträchtliche Menge Naphtalin vom Gase mitgeführt. Wurde dieses Gas plötzlich auf 50° abgekühlt, so schied sich fast alles Naphtalin in Krystallen aus; bei langsamer Kühlung wurde viel Naphtalin im Gase zurückgehalten. — Wenn man die gesammten Destillationsproducte das Ueberhitzungsrohr durchstreichen lässt, werden die Oele zerstört, Pech und Naphtalin vermehrt, und offenbar steht die Abnahme der ersteren im Zusammenhange mit der Zunahme des letzteren. In der Regel wird das Benzol ebenfalls vermehrt, manchmal auch das Acetylen. Das Naphtalin, welches von den Oefen nicht mehr zurückgehalten wird, scheidet sich ab, wo es Gelegenheit findet; ein Theil scheint jedoch von dem Benzol zurückgehalten zu werden. (J. Gasbel. 1904, 147.)

Flüssiges Leuchtgas. H. Blau (Bayer. Ind. 1904, 193) will aus Leuchtgas, besonders Oelgas, eine Flüssigkeit gewinnen, welche die vorhandenen coerciblen Kohlenwasserstoffe möglichst vollständig, von den permanenten Gasen und den leichtest flüchtigen flüssigen Kohlenwasserstoffen jedoch nur einen gewissen Procentsatz erhalten sollte, so viel nämlich von ersteren, als sich bei den in der Technik gebräuchlichen höchsten Drucken in dem flüssigen Aggregate lösen, von den letzteren aber eine solche Menge, als mit Rücksicht auf die Begrenzung der Carburationsfähigkeit der Gase durch die in Betracht kommenden tiefsten

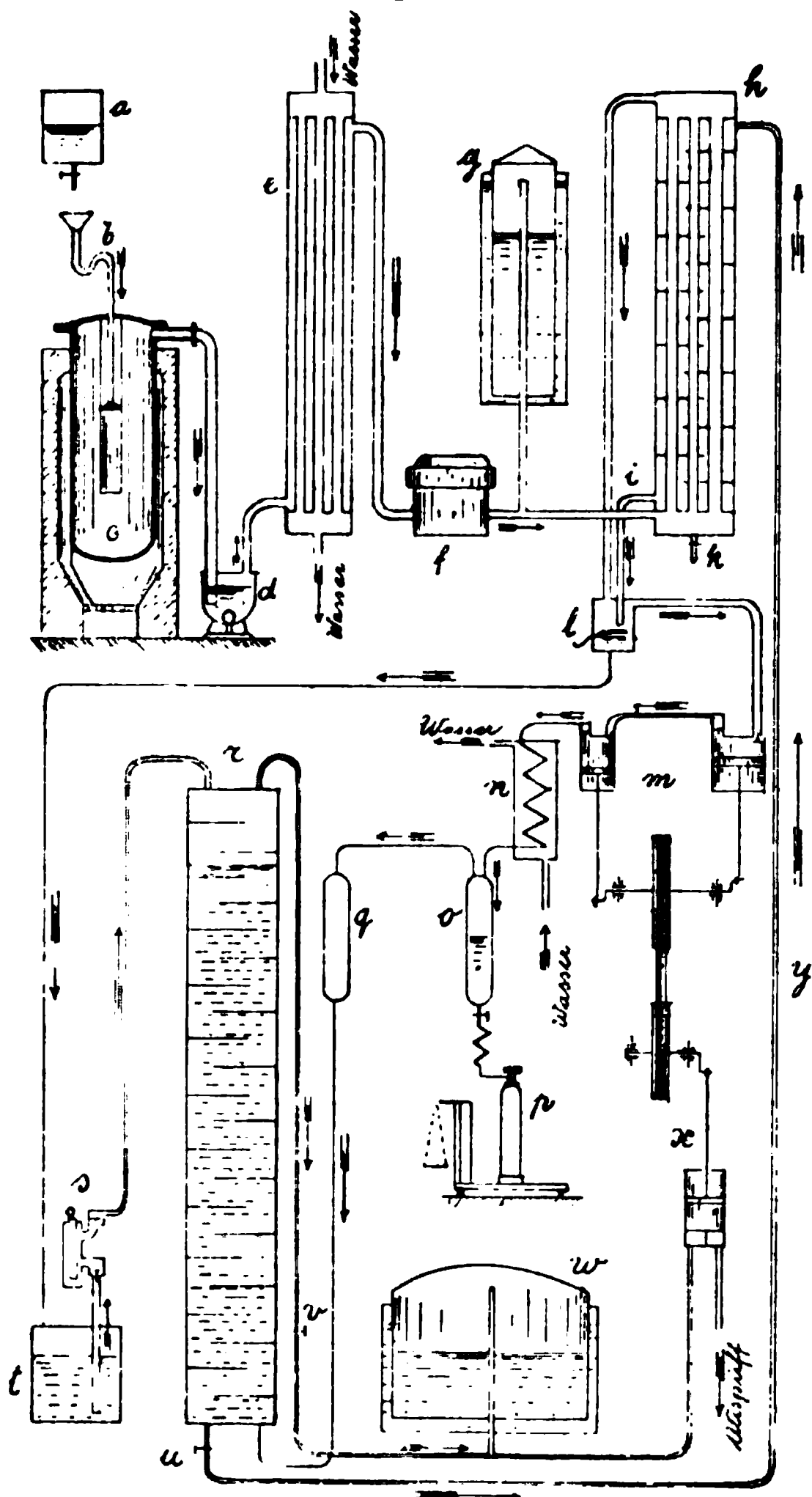
Wintertemperaturen sich als zulässig erweisen würde. Ein so hergestelltes flüssiges Leuchtgas kann also angesehen werden als ein Gemisch leichtflüchtiger flüssiger Kohlenwasserstoffe, welches unter Druck mit einem Gemisch namentlich coercibler Gase gesättigt wurde, oder als ein Gemisch coercibler, gasförmiger Kohlenwasserstoffe mit einer geringen Menge permanenter Gase, dessen Verflüssigungsdruck durch das Vorhandensein leichtflüchtiger flüssiger Kohlenwasserstoffe erniedrigt wurde. — Es lassen sich unterscheiden: 1. Die Erzeugung der Destillationsgase und deren Reinigung, d. i. die Entfernung des Theeres der Kohlensäure, des Schwefelwasserstoffes des Cyans, des Ammoniaks. 2. Die Dephlegmation durch künstliche Kühlung, welche die Entfernung der das Gas carburirenden flüssigen Kohlenwasserstoffe, z. B. des Benzols insoweit zum Zwecke hat, als diese Substanzen nicht in das flüssige Leuchtgas aufgenommen werden sollen. 3. Die Abscheidung eines Theiles der permanenten Gase Methan und Wasserstoff durch theilweise Absorption des Gasgemisches unter Druck und Wiederaustreiben der gelösten Gase durch Druckentlastung. 4. Die Verflüssigung des übrigen Gemisches, welches dann das transportfähige flüssige Leuchtgas darstellt. — Für die Behandlung der gereinigten Destillationsgase zum Zwecke der Herstellung flüssigen Leuchtgases sind also erforderlich: 1. Eine Kühlanlage zur Kühlung und Dephlegmation der Destillationsgase. 2. Eine Compressionsanlage zur Durchführung des unter Druck zu bewerkstellenden Absorptionsgastrennungsprocesses und 3. Eine Compressionsanlage zur Verflüssigung der aus der Absorptionsflüssigkeit durch Druckentlastung und Wärmezufuhr wieder ausgetriebenen gasförmigen und flüssigen Substanzen, welche in ihrer Gesammtheit das transportfähige Leuchtgas darstellen. — Die diesen drei Anlagen zukommenden Funktionen werden in der Form, in welcher er den Process zur Durchführung bringt, von einer einzigen Compressionsanlage erfüllt. — Die Fabrikation geht demnach in folgender Weise vor sich: Durch die Oeleinlauftrumpete *b* (Fig. 27) wird aus dem Gefässe *a* der auf Dunkelrothglut erhitzten Retorte *c* das Vergasungsmaterial zugeführt. Dieses verdampft in *c* und erleidet darnach eine Zersetzung unter Bildung von flüssigen und gasförmigen Stoffen. Die Gasungsproducte treten in die Vorlage *d* und dann in den Wasserkühler *e* über, wo sich die höher siedenden flüssigen Antheile in der Hauptmenge ausscheiden. In dem Reiniger *f* streicht das Gas dann durch die bekannte, aus alkalischem Eisenoxydhydrat bestehende Reinigungsmasse, wo der Schwefelwasserstoff und Kohlensäure entfernt wird. (Die Gasglocke *g* dient zum Ausgleich der Production.) Hierauf werden die gereinigten Destillationsgase in dem Dephlegmator *h* gekühlt, um die sie carburirenden, schwerer flüchtigen, flüssigen Kohlenwasserstoffe auszuscheiden. Die so vorbereiteten Gase erhalten dann nach dem Uebergang von *h* nach *l* noch eine grössere Menge coercibler gasförmiger Kohlenwasserstoffe aus der Leitung *i* beigemischt, wonach sie von der zweistufigen Pumpe *m* angesaugt und auf 80 bis 100 At. gepresst werden. In Folge der nach der Pressung in *n* vorgenommenen Wasserkühlung

findet die Bildung des flüssigen Leuchtgases statt, welches sich in *o* sammelt und von dort in die Versandtgefässe *p* abgezogen wird. Das über dem Condensat stehende Gasgemisch enthält nun noch eine wesent-

liche Menge der werthvollen coerciblen Kohlenwasserstoffbeigemisch und wird durch die Vorlage *q* hindurch dem Absorber *r* zugeführt, um dem Gas-trennungsprocess unterworfen zu werden. Es strömt zu diesem Zwecke unter dem gleichen Druck von 80 bis 100 At. durch eine geeignete Absorptionsflüssigkeit, als welche hier besonders Petroleum, Benzin u. dgl. in Frage kommen, hindurch, wobei eine Trennung des Gasgemisches insofern stattfindet, als die leicht löslichen Kohlenwasserstoffverbindungen mit einer nur ganz geringen Menge permanenter Gase in Lösung gehen, während sich das restliche grössere Volumen der permanenten Gase über der Flüssigkeit ausscheidet und durch *v* in den Gasbehälter *w* abgelassen wird, um

schliesslich zum Betriebe des Gasmotors *x* zu dienen. Die mit Gasen unter dem Druck von 80 bis 100 At. gesättigte Absorptionsflüssigkeit strömt darnach durch das Drosselventil *u* auf den Saugleitungsdruck des Compressors aus, wobei die Desabsorption oder Entgasung stattfindet, welche, wie vorangehend schon erwähnt, unter

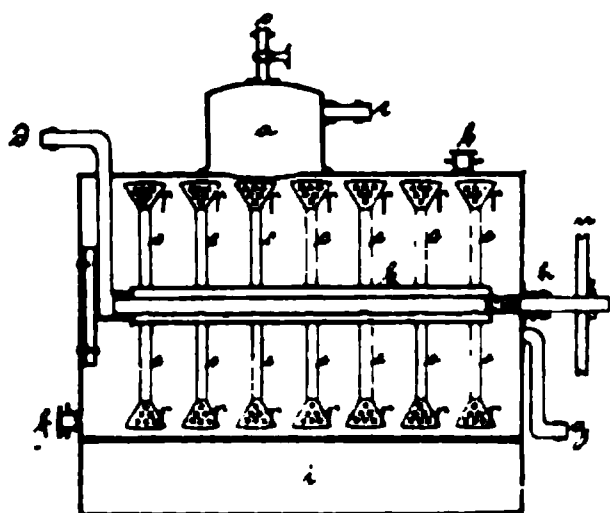
Fig. 27.



Wärmebindung vor sich geht. Hiermit bildet dieselbe zugleich einen Kälteerzeugungsprocess und wird zur Kühlung frischer Destillationsgase verwendet, indem man die entgaste Absorptionsflüssigkeit mit den entbundenen Gasen durch den Dephlegmator *h* von oben nach unten hindurchleitet. Die aus der Absorptionsflüssigkeit durch die Druckentlastung ausgetriebenen coerciblen Kohlenwasserstoffe werden durch die Leitung *i* in *l* den von der Pumpe neu anzusaugenden Destillationsgasen beige-mischt, während die entgaste Absorptionsflüssigkeit ebenfalls von *i* nach *l* überströmt und von hier in das Sammelbassin *t* gelangt, worauf sie durch die Pumpe *s* dem Absorber wieder unter Druck zugeführt wird, um ihren Kreislauf fortzusetzen.

Carburirvorrichtung. Nach H. Feldermann (D. R. P. Nr. 143 353) wird die zu carburirende Luft in die wagrechte sich

Fig. 28.



drehende Röhrenachse *k* (Fig. 28) eingeführt. An dieser sind mehrere radial abstehende Röhren *o* angeordnet, welche in trichterförmige, mit Bimsstein gefüllte Brausen *p* auslaufen. Die Brausen tauchen bei der Drehung nach einander in die Carburirflüssigkeit, mit der sich die Bimssteinstücke vollsaugen.

Zur Carburirung empfehlen Gebr. Michel (D. R. P. Nr. 145 088) mit porösen Stücken gefüllte Trommeln. — Carburirvorrich-

tung von Antonioli & Cp. mit Rohrschlange (D. R. P. Nr. 150 266).

Carburirverfahren. Nach E. Y. Comstock (D. R. P. Nr. 142 568) werden die am Boden des Carburators sich ansammelnden schwerer verdampfenden Bestandtheile der Carburirflüssigkeit durch ein bis zum Boden des Carburators hinabreichendes Rohr dem Luftstrom durch eine vereinigte Druck- und Saugwirkung desselben zugeführt. Das geförderte Gemisch wird darauf zum Zwecke des Permanentmachens erhitzt.

Regelung der Zusammensetzung des in Luftgasapparaten erzeugten Luftkohlenwasserstoffgemisches. Nach C. Sonntag (D. R. P. Nr. 142 342) wird eine Verbundfeder, aus zwei Metallen von verschiedenen Ausdehnungscoefficienten zusammengesetzt, von Brennröhren beheizt, welche unter der Feder und gleichlaufend mit ihr angeordnet sind.

Luftgaserzeugungsanlage. Nach Inderau & Cp. (D. R. P. Nr. 152 486) zweigt von der vom Carburator nach dem Gasbehälter führenden Leitung ein nach der Luftleitung zurückführender Nebenweg ab. Von der Gasbehälterglocke werden Ventile in der Weise gesteuert, dass beim Tiefstand der Glocke der Nebenweg, beim Hochstand der Weg zum Gasbehälter abgesperrt ist. Beim Hochstand der Glocke tritt ein

Kreislauf des im Ueberschuss erzeugten Gases unter Absperrung des weiteren Luftzutrittes zum Carburator ein.

Vorrichtung zum Carburiren von Luft oder Gas, bei welcher die Luft oder das Gas in einzelnen Strömen mit gemeinsamer Zu- und Ableitung durch Carburatoren geführt wird, von H. Marshall (D. R. P. Nr. 150 594).

Verhütung der Reifbildung in dem Vergaser von Luftgasapparaten nach W. Thiem (D. R. P. Nr. 147 363 u. 148 344). Bei Luftgasapparaten macht sich der Uebelstand bemerkbar, dass die von der Luft mitgeführten Wassertheilchen in Folge der niedrigen Temperatur sich als Reif niederschlagen. Um dies zu verhüten, werden in den Vergaser Salze oder Lösungen von tiefem Gefrierpunkt eingeführt, wie z. B. solche von Kochsalz, Chlorcalcium. Auch eignen sich zu diesem Zwecke hygroskopische Salze oder auch solche Körper, welche in Folge Wasseraufnahme Wärme entwickeln, wie Aetzkali. — Die Lösungen werden vermittels eines in dem Vertheilungsbehälter angeordneten Schöpfwerkes oder Tropfers dem Vergaser zugeführt, an dem Ende desselben gesammelt und gegebenen Falls durch ein Pumpwerk wieder in den Vertheiler zurückgeführt.

Luftgasapparat. Nach W. Thiem (D. R. P. Nr. 147 200) sind die für grössere Leistungen bestimmten Luftgasapparate in Folge der grossen in Bewegung befindlichen Massen im Falle eines geringen Gasverbrauches nicht mehr empfindlich genug, so dass etwa vorgesehene Regelungsvorrichtungen ihrem Zweck nicht mehr entsprechen. Es werden daher alle grösseren bewegten Massen beseitigt und der Lauf des Apparates möglichst leicht gestaltet.

Luftgasapparat, bei welchem die Carburirflüssigkeit mit der zu sättigenden Luft in bestimmten Mengen in den Vergaser eingeführt und das fertige Gasgemisch durch eine Saugvorrichtung in einen mit Schwimmerglocke versehenen Gasbehälter gedrückt wird, von W. Thiem und M. Töwe (D. R. P. Nr. 147 364). — Carburirvorrichtungen derselben (D. R. P. Nr. 152 005 u. 152 234).

Carburirvorrichtung, bei welcher die Carburirflüssigkeit dem Carburator, entsprechend der Luftmenge, dosenweise zugeführt wird. Nach Thiem und Töwe (D. R. P. Nr. 150 504) sind der Carburator *b* (Fig. 29 u. 30 S. 64) und die Saugtrommel *a* in dem mit Wasser gefüllten Gehäuse *l* angeordnet. Die Carburirflüssigkeit wird vom Vertheiler *e* dem Carburator durch Rohr *h* im Verhältniss des durch Trommel *a* abgesaugten Luftgases dosenweise zugeführt. Die Luft tritt bei *c* in den Carburator, um ihn bei *d* zu verlassen und hierauf in die Trommel *a* einzutreten. Dadurch, dass der Carburator von dem Wasser der Saugtrommel umspült wird, wird ein Einfrieren des Carburators verhütet, indem durch die Drehung der Trommel die Ansammlung kälterer Wasserschichten verhindert wird.

Verfahren zur Herstellung eines gleichmässig zusammengesetzten Luftgases aus flüssigen Brennstoffen von ver-

schiedenem specifischen Gewicht. Um nach W. Thiem und M. Töwe (D. R. P. Nr. 150 766) ein gleichmässiges Gasgemisch zu erhalten, wird

Fig. 29.

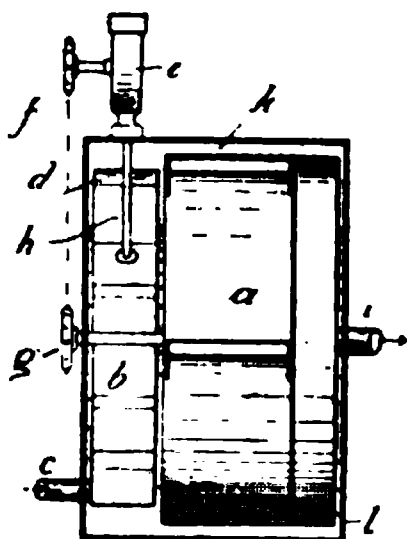
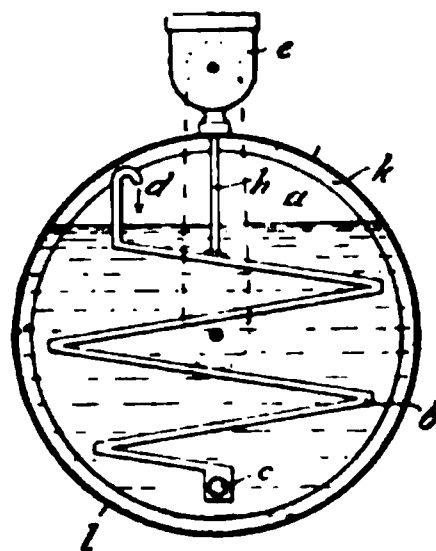


Fig. 30.



die Carburirflüssigkeit in abgemessenen Mengen, proportional der Luftmenge, dem Carburator zugeführt, in diesem ausgebreitet und dadurch vollständig verdampft, dass das Innere des Carburators evacuirt wird. Weil alle Kohlenwasserstoffe verdampft werden, erhält man ein stets gleichmässig zusammengesetztes Luftgas.

Carburiranlagen mit Regelvorrichtungen der Aerogengasgesellschaft (D. R. P. Nr. 140 226, 148 052, 150 762, 153 044). — Carburirkammer mit einem von unten eingeführten festen Luftzuführungsrohr und einer darüber gestülpten, mit Schwimmer verbundenen losen Röhrenkappe von F. Paul (D. R. P. Nr. 146 886). — Vorrichtung zum Regeln der Gaszufuhr zu der die Verdampfkammer eines Kohlenwasserstoffvergasers heizenden Flamme von F. H. Macpherson (D. R. P. Nr. 143 633).

Zur Carburirung von Luft wird nach P. von der Made (D. R. P. Nr. 153 263) der Kohlenwasserstoff durch eine abgemessene Menge Wasser, die durch eine Pumpe in den Vorrathsbehälter eingeführt wird, in den Carburator gedrückt.

Apparat zur Erzeugung eines permanenten Gases durch Mischen von mittels einer offenen Flamme vergasten Kohlenwasserstoffen mit Luft. Nach Colborn (D. R. P. Nr. 144 058) heizt die zur Vergasung der Kohlenwasserstoffe dienende Flamme zugleich die mit flüssigem Kohlenwasserstoff gefüllte Kammer, von welcher die Kohlenwasserstoffdämpfe durch ein längeres Kühlrohr nach einem Condensstopf und von diesem in die zur Gaserzeugungsstelle führende Leitung gelangt.

Vorrichtung zum Anzünden des Heizgases der Anwärmer an Luftgasapparaten der Rather Dampfkesselfabrik (D. R. P. Nr. 147 201).

Aerogengas. Stern (J. Gasbel. 1904, 223) beschreibt eine Anlage für jährlich 58 000 cbm Luftgas.

Corrosion der Gasuhren bespricht K. Stommel (J. Gasbel. 1904, 369). Auf den Fettgasanstalten der Staatsbahnen wird Oelgas,

dem $\frac{1}{4}$ Acetylen zugemischt ist, auf 12 bis 15 Atm. gepresst. Die sich abscheidenden, Acetylen haltigen Kohlenwasserstoffe werden an Gasanstalten zur Carburatation des Leuchtgases abgegeben. Dieses führt zu Uebelständen, weil das Acetylen, aber auch die verharzenden Mercaptane und Fettsäuren, das Metall der Trockenuhren und die Imprägnierungsstoffe der Membranen angreifen und schnell zerstören, ferner weil alle Rückstände von ungewaschenen Kohlenwasserstoffen theerige und ölige Theile enthalten, welche, abgesehen von der Fettsäure, in den Trockenuhren, zumal wenn sie warm stehen, sich zu gallerteartigen Ueberzügen verdichten und den Bruch der Membranen herbeiführen können. Die Anwendung und Verdampfung gewaschener Benzole und reinen Alkohols sind ohne nennenswerthen Einfluss auf die Trockenuhren.

Die Corrosion der Gasmesser bez. der Membran schreibt A. Albrecht (J. Gasbel. 1904, 702) besonders dem Schwefelkohlenstoff im Gase zu.

Den Einfluss des Leuchtgases auf trockene Gasmesser untersuchte eingehend R. Witzek (J. Gasbel. 1904, 654). Schädlich auf die Membranen wirkte besonders Xylol als Carburationsmittel.

Wassergas.

Zur ununterbrochenen Erzeugung von Wassergas will E. F. H. Clauss (D. R. P. Nr. 143 566) Kohlenstaub mit Wasserdampf in einen heissen Raum blasen (J. 1899, 103).

Nach Zusätzen (D. R. P. Nr. 152 232 u. 152 233) erfolgt die Einführung des kohlenstoffhaltigen Staubes oder des flüssigen Kohlenwasserstoffes in die Zersetzungskammer durch sein Eigengewicht ohne Saug- oder Druckwirkung eines Wasserdampfstrahles. Die Vermischung mit dem getrennt eingeführten Wasserdampf, fein zerstäubtem Wasser und etwa auch mit Luft findet erst in der Zersetzungskammer statt. — Oder der kohlenstoffhaltige Staub oder der flüssige Kohlenwasserstoff wird statt durch Saugwirkung unter der Druckwirkung von gespanntem Wasserdampf, Druckwasser oder Pressluft unter vorheriger Vermischung mit einem oder mehreren der Druckmittel in die Zersetzungskammer eingeführt.

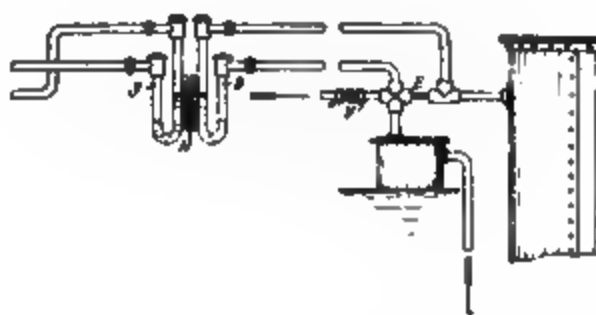
Verfahren zur Erzeugung von Wassergas mit zwischen zwei abwechselnd arbeitenden Generatoren eingeschalteten Regeneratoren der Watergas Maatschappij-System Dr. Kramers en Aarts (D. R. P. Nr. 144 372). Nach der Blaseperiode wird erst Wasserdampf oberhalb der beiden Feuer eingeblasen zwecks Füllung dieser Apparatentheile mit Wasserdampf. Darauf wird während des Gasens ausser unterhalb des ersten Feuers auch oberhalb desselben bez. unten in dem ersten Regenerator Dampf eingeblasen. Damit wird eine gründliche Mischung des gebildeten Wassergases mit den Entgasungsproducten

der frisch aufgeworfenen Kohle und Förderung des Fixir- und Oxydationsprocesses in den Regeneratoren erreicht. Während des Gasens kann auch oben in die beiden Regeneratoren Dampf eingeblasen werden, damit die oberen Theile der Regeneratoren gekühlt werden. (Vgl. J. 1903, 48.)

Verfahren zur Erzeugung von Kohlenoxydwassergas und Wassergas im continuirlichen Betriebe derselben Gesellschaft (D. R. P. Nr. 151 817) ist dadurch gekennzeichnet, dass das Gasgemisch gemäss Pat. 138 477 (J. 1903, 48) zunächst zur Fixirung der Entgasungsproducte und zu deren Oxydation durch den überschüssigen Wasserdampf in Regeneratoren, dann zur Reduction der Kohlensäure von oben nach unten durch ein zweites Feuer geleitet wird, worauf der Betrieb umgekehrt wird, sobald in Folge der Wärmeabgabe des zweiten Feuers die Reduction der Kohlensäure nachzulassen beginnt.

Vorrichtung zum Anzeigen der Druckunterschiede und der damit in Zusammenhang stehenden Geschwindigkeiten von Dampf- und Wassergas. Nach Angabe der Société anonyme internationale du Gaz d'eau brevets Strache (D. R. P. Nr. 152 314) sind die Durchströmungsöffnungen *E*, *O* (Fig. 31) zueinander so bemessen,

Fig. 31.



ander so bemessen, dass bei dem richtigen Verhältniss von einströmendem Wasserdampfe zu dem austretenden Wassergase die beiden nebeneinander angeordneten und auf einer gemeinschaftlichen Scala spielenden

Manometer auf demselben Theilstrich stehen, und dass aus einer Verschiedenheit der Manometeranzeigen auf einen Unterschied zwischen der Dampf- und Gasmenge bez. auf die Menge des unzersetzt durchgehenden Wasserdampfes geschlossen werden kann.

Zwillingsgenerator zur Erzeugung von Wassergas und Generatorgas mit Erzeugung des Dampfes durch die abziehenden Gase. Nach L. Payens und F. Neumann (D. R. P. Nr. 148 753) stehen die beiden Generatoren mit einem gemeinsamen Dampfkessel in Verbindung und werden in Bezug auf denselben während der Blaseperiode parallel geschaltet. Während der Gasungsperiode ist die Verbindung derart, dass das fertige Wassergas erst nach Verlassen des zweiten der beiden hintereinander geschalteten Generatoren in den Dampfkessel tritt.

Doppelgaserzeuger zur Herstellung von Wassergas und Generatorgas mit Erzeugung des Dampfes durch die abziehenden Gase von F. Neumann (D. R. P. Nr. 154 877) ist dadurch gekenn-

zeichnet, dass die beiden Gaserzeuger an einen gemeinsamen Dampfkessel mit durch Scheidewände o. dgl. voneinander getrennten Gasein- und -austrittskammern so angeschlossen sind, dass das in dem einen Gaserzeuger hergestellte Generatorgas und das in dem anderen Gaserzeuger gleichzeitig gewonnene Wassergas getrennt denselben Kessel durchstreichen, zum Zweck, den Dampfkessel während der wechselweisen Blase- und Gasungsperiode stets auf derselben Temperatur zu halten und dadurch eine gleichmässige Dampfbildung zu erzielen.

Wassergaserzeuger. Nach L. Guénot (D. R. P. Nr. 153 261) soll die Umsteuerung durch die Gasometerglocke bethätigt werden.

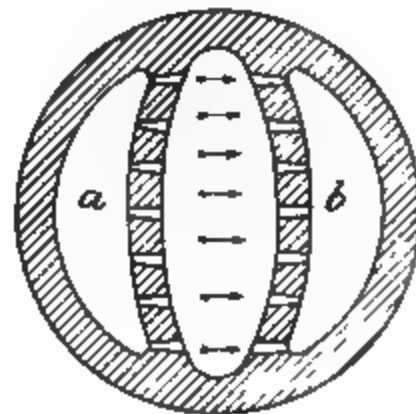
Umschaltvorrichtung für die Luft- und Dampfzuführung bei Wassergaserzeugern von C. H. Schill und H. G. Hills (D. R. P. Nr. 155 573) ist dadurch gekennzeichnet, dass ein Ventil im Schornstein beim Steigen der Glocke des Gasbehälters über eine gewisse einstellbare Höhe mittels eines Riemengetriebes und eines Kippgesperres geöffnet wird, wodurch der aus einer Düse austretende Dampfstrahl ins Freie gelangt, im Gaserzeuger Unterdruck herstellt und Luft durch ein Rückschlagventil in den Gaserzeuger hineinsaugt, während beim Sinken der Gasbehälterglocke unter eine gewisse einstellbare Tiefe das Ventil geschlossen wird und der Dampf zum Zwecke des Gasens in den Gaserzeuger strömt.

Zur Herstellung von Wassergas will die Maschinenbauanstalt Humboldt (D. R. P. Nr. 152 840) Dampf bez. Luft seitlich durchblasen, um beim sog. Dellwikverfahren vollkommene Verbrennung zu erzielen. Nach Fig. 32 ragen verschiedene Rohre in die Kammern *a* und *b* hinein und jedes mündet in einen besonderen ab-

Fig. 32.



Fig. 33.



geschlossenen Behälter vor seiner entsprechenden Düsenreihe. Der senkrechte, stark ausgezogene Pfeil gibt die Abbrandrichtung (Füllrichtung) an, die wagrechten Pfeile die Wind- bez. Dampfrichtung (Schichtrichtung). Fig. 33 ist ein Grundriss dazu, der natürlich auch

viereckig, dreieckig oder sonst beliebig vieleckig gestaltet sein kann. Fig. 34 zeigt den Grundriss eines viereckigen Gaserzeugers, bei welchem keine besonderen Kammern an die Seitenwandungen angebaut sind,

Fig. 34.

sondern wo absperrbare Rohre in der Anzahl der Düsenreihenanzahl an den Aussenwänden entlang geführt sind. Wie ersichtlich, wird die Luft und auch der Dampf durch Seitenwandungen zugeführt und durch gegenüberliegende Seitenwandungen abgeführt. Hierdurch ist eine gleichbleibende Schichthöhe gegeben, so dass sich für das Dellwikverfahren stets der günstigste Wirkungsgrad erreichen lässt. Die Art der Luft- bez. Dampfzuführung kann in verschiedener Weise erfolgen: Wind und Dampf in derselben, in entgegengesetzter Richtung, oder auch winkelig zueinander. — Durch Anbringen einer grösseren Anzahl von Düsen in der Richtung der Füllhöhe, die jederzeit leicht zu öffnen und zu schliessen sind (mehrstufige Gaserzeuger),

können einerseits auf kleiner Grundfläche Gaserzeuger von grosser Leistungsfähigkeit untergebracht werden, andererseits kann aber auch innerhalb sehr weiter Grenzen die Leistungsfähigkeit eines einzelnen Gaserzeugers gesteigert oder vermindert werden, ohne dass man durch Ueberlastung oder Unterbelastung eine Verringerung des Wirkungsgrades hervorrufen müsste oder gar in Zeiten geringen Verbrauches den Gaserzeuger für einige Zeit ganz still legen müsste.

Das Verfahren zur Herstellung von Wassergas der Maschinenbauanstalt Humboldt (D. R. P. Nr. 153 840) ist dadurch gekennzeichnet, dass der zur Wassergasbildung nothwendige Dampf und dessen Zersetzungsproducte nacheinander durch Gaserzeugerschichten hoher und niedriger Temperatur so geführt werden, dass er in eine Schicht hoher Temperatur ein- und aus einer eben solchen austritt. — In der Patentschrift wird behauptet, dass die Dauer der Berührung von Dampf und Kohle keinen Einfluss habe auf die Reactionen $C + H_2O = CO_2 + 2H_2$ und $C + H_2O = CO + H_2$, sondern nur die Temperatur (was aber nicht richtig ist — S. 79). Es wird ferner angegeben, dass die Zerlegung des Wasserdampfes bei 1000° noch nicht vollständig sei, während die Reduction der Kohlensäure in Gegenwart von glühender Kohle zu Kohlenoxyd bereits bei 925° fast vollständig eingetreten sei. Während in der heissen Kohlschicht bei der Umsetzung in CO und H_2 nur immer je 1 Mol. Wasserdampf zerlegt werde, würden in den kühleren Schichten auf 1 Mol. Kohle 2 Mol. Wasserdampf zu Kohlensäure und Wasserstoff umgebildet. Die Folge sei, dass in den kühleren Schichten eine ausgiebige Zerlegung des übrigbleibenden Wasserdampfes einträte, während in der Zone höchster Temperatur die Kohlensäure leichter in Kohlenoxyd umgesetzt als der Wasserdampf

zerlegt würde. (Vgl. jedoch S. 80.) Man soll daher in den Gaserzeuger mehrere Kohlenschichten mit sehr hoher Temperatur mit dazwischen liegenden Schichten niedriger Temperatur herstellen und den Wasserdampf so durch den Gaserzeuger leiten, dass er bez. das erzielte Gasgemisch abwechselungsweise Schichten höherer und niedriger Temperatur, vor dem Austritt aus dem Gaserzeuger aber immer noch eine Schicht höchster Temperatur trifft. Die Wirkung dieser Führung ist (angeblich), dass, falls man den Dampf bei einer Schicht höchster Temperatur einleitet, in dieser ein Theil des Dampfes zersetzt und Kohlenoxyd und Wasserstoff gebildet wird. Dieses Gemisch durchströmt nun eine weniger heisse Schicht, in welcher der grösste Theil des Wasserdampfes zersetzt wird, indem einerseits die Kohle sich mit dem Dampf in Kohlensäure und Wasserstoff umsetzt und andererseits auch eine Oxydation des Kohlenoxydes zu Kohlensäure unter Zerfall des Wasserdampfes eintritt. Dieses Gemisch aus CO_2 , CO , H_2 und H_2O durchstreift nun wieder eine Schicht höchster Temperatur, worin die Kohlensäure zu Kohlenoxyd reducirt wird und der Dampfrest mit der Kohle CO und H bildet. Will man reines Wassergas haben, so lässt man das Gas-Dampfgemisch weitere Schichten weniger erhitzter und stark erhitzter Kohle durchziehen. Im Allgemeinen genügt ein zweimaliges Passiren von Schichten höchster Temperatur. — Der Gaserzeuger (Fig. 35 u. 36) hat beispielsweise einen rechteckigen Grundriss, kann aber einen beliebigen Grundriss erhalten. Die Zwischenwand w im Gaserzeuger ist auf eine gewisse Höhe aufgeführt, so dass die Gase darüber hinwegstreichen können. Der Wind wird an beiden Seiten bei a_1 eingeblasen und tritt bei a_2 aus.

Fig. 35.

Fig. 36.

Der Dampf tritt links bei a_1 ein und rechts bei a_2 aus. Es ist also ein Gaserzeuger, bei welchem der Weg durch die Schichten niedrigerer Temperatur geht und daher die Ausbeute an Wassergas ziemlich gross ist. Allenfalls könnte auch durch die Oeffnungen a_1 Wind eingeblasen und die Verbrennungsluft durch über a_2 angeordnete Oeffnungen abgesaugt werden, wodurch die Wärmecentren vergrössert oder mehrere Wärmecentren geschaffen werden. Man könnte ferner Wind und Dampf nicht

nur durch die Oeffnungen a (d. i. a_1 und a_2), sondern durch an den Seitenwänden angeordnete Oeffnungen eintreten lassen. Ordnet man am Gaserzeuger unten einen Rost an, so könnte man allenfalls auch durch denselben von unten Wind und Dampf einführen oder absaugen. — Auf diese Weise kann eine beliebige Anzahl von Vorrichtungen erzielt werden. Die Wirkungsweise ist dabei stets dieselbe: in den Wärmecentren wird CO und H_2 gebildet, bez. CO_2 zu CO zersetzt, während in den Schichten niedriger Temperatur nach der Gleichung $2H_2O + C = CO_2 + 2H_2$ in ausgiebigem Maasse Wasserstoff und CO_2 entstehen, welche letztere dann beim Austritt bez. beim Durchgang durch Schichten höherer Temperatur wieder zu CO zersetzt wird. — Besonders eignet sich dieser Gaserzeuger für die Kohlenvergasung, in welchem Falle mehr Dampf in den Gaserzeuger eingeführt wird. Derselbe zersetzt die im oberen Theil des Gaserzeugers befindlichen Kohlenwasserstoffe in CO, CO_2 und H_2 , die CO_2 wird beim Austritt wieder zu CO reducirt. Für einen Gaserzeuger für Kohlenbeschickung wird der eigentliche Schacht 1 (Fig. 37 u. 38) von einem Mantel 2 umgeben, durch welchen die Abhitze durchströmt und so das Kohlengut des

Fig. 37.

Fig. 38.

Fig. 39.

Fig. 40.

Fig. 41.

Schachtes 1 vorwärmt. Zur besseren Ausnutzung der Abhitze kann der Mantel 2 mit schachbrettartig gesetzten Steinen oder mit Labyrinthkanälen versehen werden. Die Kohle wird hierbei einerseits durch die Abhitze von aussen und andererseits durch das entstehende heisse Wassergas (von innen) erhitzt, so dass eine intensive Vergasung stattfindet. — Es wird noch bemerkt, dass in Fig. 35 c die Putzlöcher und d die Füllöffnungen bedeuten, e sind die Luken zum Ausstossen der Schlacke. — Fig. 39 ist ein Längsschnitt und Fig. 40 ein Querschnitt eines Gaserzeugers. Der Wind wird bei a_1 eingeblasen und tritt bei a_2 aus; der Dampf wird beispielsweise rechts bei a_1 eingeleitet und das Wassergas wird links bei a_2 abgesaugt. Selbstredend kann die Einführung und Absaugung von

Wind und Dampf nach Belieben und Bedarf geändert werden. Bei der Ausführungsform Fig. 41 wird bei a_1 und a_2 (rechts und links) Wind eingeblasen, durch a_3 tritt die Abhitze aus. Der Dampf tritt links bei a_3 und a_1 ein, und rechts bei a_3 und a_1 wird das Wassergas abgesaugt. Anstatt durch die Führung des Dampfes über senkrechte Scheidewände hinweg kann ein längerer Weg des Dampfes in der kühleren Zone auch dadurch erreicht werden, dass derselbe in im Wesentlichen wagrechter Richtung um senkrechte Scheidewände herumgeführt wird.

Die Wassergasanlage, welche im Ludwigshafener Gaswerke von der Deutschen Wassergas-Beleuchtungsgesellschaft (Dellwik-Fleischer) für die Autocarburatation (S. 54) im Januar 1903 in Betrieb genommen wurde, hat nach H. Croissant (J. Gasbel. 1904, 219) eine Stundenleistung von 140 bis 210 cbm Wassergas. Im Mittel wurden aus verschiedenen Kokssorten beim Dauerbetrieb folgende Mengen für 1 k verarbeiteten Koksmaterials erzielt:

1. Aus gegabeltem Koks, erhalten aus Saarkohlen Heinitz I, Sulzbach I, Altenwald I und Maybach I 1,5 bis 1,6 cbm
2. Aus gegabeltem Koks, erhalten aus Saarkohlen Sulzbach II, Maybach II und Altenwald II 1,4 „ 1,5 „
3. Aus geschaukeltem Koks, erhalten aus den Kohlen unter 1 1,4 „ 1,5 „
4. Aus geschaukeltem Koks, erhalten aus den Kohlen unter 2 1,3 „ 1,4 „

Da man gegen Ende des Blasens in Folge der erhöhten Generator-temperatur immer eine Kohlenoxydflamme erhält (die Abgase enthalten von einem gewissen Zeitpunkte ab nur noch 6 bis 13 Proc. Kohlensäure), so wurde der Versuch gemacht, das Blasen nur so lange fortzusetzen, bis diese Flamme erscheint; das Resultat war jedoch, dass man einen zu hohen Kohlensäuregehalt im Wassergase erzielte und die Stundenleistung des Generators sehr stark zurückging. Auch beim Arbeiten mit veringerter Schichthöhe trat immer wieder gegen Schluss des Blasens Kohlenoxyd auf, und als die Schichthöhe so weit erniedrigt wurde, dass das Gebläse den Koks in grossen Stücken aus dem Generator heraustrieb (Schichthöhe etwa 0,7 bis 0,8 m), wurde kein anderes Resultat erzielt, so dass es den Anschein hat, als werde durch praktische Unzulänglichkeiten das Blasen auf einen mittleren Kohlensäuregehalt von 13 bis 15 Proc. in der Abhitze begrenzt.

Theorie des Wassergasverfahrens. M. Placidi und O. Kettner (J. Gasbel. 1904, 268 u. 903) vergleichen die Angaben von Strache und Dellwik; die Erklärung der Vorgänge ist nicht immer zutreffend.

Wassergas für Beleuchtung. H. Strache (J. Gasbel. 1904, 696) hält reines Wassergas für vortheilhafter als carburirtes, wobei aber andere Brenner anzuwenden sind ¹⁾. Er schliesst aus früheren Versuchen,

1) Mit uncarburirtem Wassergas sind beleuchtet die Städte: a) nach System Strache: Pettau, Radkersburg, Rzeszow, Ibbenbüren, Schlosshof, Chimay (hatte früher Steinkohlengas), Milspe, Broni, Oderberg, Neuhäusel, Wasserbillig, Caltanissetta. b) nach System Dellwik-Fleischer: Wiborg, Warstein. c) nach dem System der Firma Julius Pintsch: Die Hamburger Filteranlagen.

dass eine vollständige Verbrennung zu Kohlensäure innerhalb der Koks-säule des Generators nur bei niederer Temperatur möglich sei (was nicht richtig ist. F.) und empfiehlt beim Heissblasen einen Kohlensäuregehalt der Abgase von 6 bis 12 Proc. Das Einblasen von Dampf wird unterbrochen, sobald das Wassergas Wasserdampf enthält (vgl. J. 1887, 177). Die Heisscarburirung mit Mineralöl erfordert 120 bis 240 g Oel für 1 cbm 13 Kerzengas, die Carburirung mit Benzol nur etwa 100 g Benzol. Eine Anlage nach Strache's Verfahren (Internationale Wassergas-Actiengesellschaft) mit 2 Generatoren für je stündlich 1000 cbm ist im Kölner Gaswerk im Bau. Der Generator *G* (Fig. 42) erhält den Koks durch Fülltrichter *T*; er ist mit dem Ueberhitzer *R* verbunden. Während

Fig. 42.

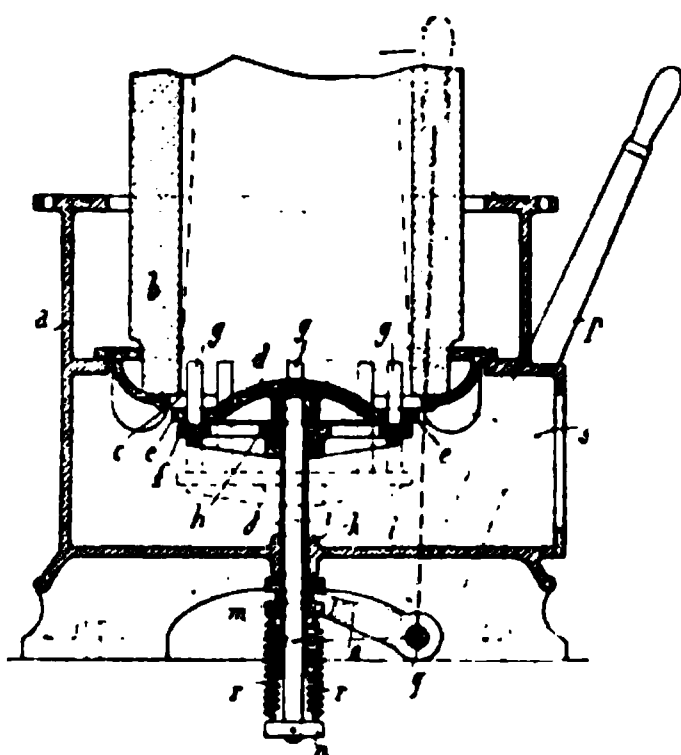
des Warmblasens ist das zwischen Generator und Regenerator *R* angebrachte Ventil *V*₁ geöffnet, so dass das im Generator befindliche Generatorgas in den Regenerator eintreten kann; hier wird dieses durch bei *K* eintretende Secundärluft verbrannt, wodurch die Füllsteine des Ueberhitzers zum Glühen gebracht und auch die des Verdampfers *C* erhitzt werden. Die Abgase entweichen durch das Abgasventil *A* zum Schornstein. Dieses Warmblasen findet sowohl bei heisser als bei kalter Carburirung in gleicher Weise statt. Bei darauf folgendem Gasen wird, wenn heiss carburirt werden soll, das Abgasventil *A*, sowie das Ventil *V*₁ geschlossen, der Umschalter *U* so gestellt, dass das hier austretende Wassergas durch ein Rohr zum Verdampfer *C* zu strömen gezwungen ist und der Umschalter *U*₁ so gestellt, dass der eintretende Secundärwind nicht

abgeschlossen, dagegen die Verbindung mit dem Austritt des carburirten Gases in den hier anzuschliessenden Theerabscheider und Condensator hergestellt ist. Nun wird bei D_1 in den Obertheil des Generators Dampf eingeblasen. Dieser tritt, in Wassergas verwandelt, durch den Umschalter U und das Verbindungsrohr in den Verdampfer C ; hier wird durch Düsen Mineralöl eingespritzt, das Oel verdampft und dieser Dampf durchzieht gemischt mit dem Wassergas den Ueberhitzer, der die Oeldämpfe vergast. Das Gas tritt also bei der kältesten Stelle ein, geräth allmählich in immer heissere Partien und verlässt den Ueberhitzer vollkommen fixirt an der heissesten Stelle. Es entweicht durch den Umschalter U_1 in die Leitung zum Theerscheider und Condensator und zum Behälter. — Soll dagegen uncarburirtes oder kaltcarburirtes Wassergas gewonnen werden, so wird zunächst der Schieber S_1 geschlossen und der Gasaustritt zum Scrubber S_2 geöffnet und nun wird der Dampf nicht in den Generator bei D_1 , sondern in den Verdampfer bei D_2 eingeleitet. Verdampfer und Regenerator dienen jetzt als Dampfüberhitzer und das uncarburirte Wassergas entweicht bei S_2 in den Scrubber; es wird später durch den Benzolcarburator geleitet. — Auch bei diesem Apparat wird das Verfahren des Warmblasens auf 6 bis 12 Proc. CO_2 verwendet. Die hierbei gebildete CO -Menge genügt zur Beheizung des Ueberhitzers und Verdampfers ¹⁾.

Mischgas, Generatorgas.

Vorrichtung zum Abstossen dersich an der unteren Schachtwandung ansetzenden Schlacke bei Gaserzeugern mit beweglicher Sohle. Nach L. Inchauspé (D. R. P. Nr. 146 117) ist eine Ringplatte h (Fig. 43) mit senkrecht stehenden Zähnen g , welche durch entsprechende Oeffnungen f am Rande der sonst vollen Ofensohle d treten können, derart mit der beweglichen Ofensohle d federnd verbunden, dass bei der Auf- und Abbewegung der Zahnringplatte h behufs Abstossens der an der Schachtwandung angesetzten Schlacken die bewegliche Herdsohle d nicht mit bewegt wird. Wird aber der eine vorhandene Antriebshebel p über eine bestimmte Grenzstellung hinaus ausgerückt, so wird die Sohle d mit der Zahnringplatte h ebenfalls nach unten be-

Fig. 43.



¹⁾ Vgl. F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe, Bd. 2 S. 240 (Braunschweig 1901).

wegt, um die abgestossenen Schlacken in den Aschenkasten fallen zu lassen. Die Sohle *d* ruht auf einer senkrechten Stange *i*, die in einem Rohr *j* gleitet, das oben die gezahnte Ringplatte *h* trägt und in einem Auge *k* des Aschenkastenbodens *l* geführt wird. Unterhalb des Auges *k* trägt das Rohr *j* eine Muffe *m*, die durch Feder *r* mit einer am Ende der Stange *i* befestigten Scheibe *n* verbunden ist. An die Muffe *m* greift der Winkelhebel *o p* an.

Vorrichtung zum Entschlacken des unteren Theils der Schachtwände bei Gaserzeugern. Nach L. Boudreaux (D. R. P. Nr. 152 028) sind die Wände des Gaserzeugers über dem Rost von zwei gegenüber liegenden Seiten so nach aussen zu abgeschrägt, dass die in bekannter Weise zwischen festen Roststäben um eine wagrechte Achse drehbaren Roststäbe an den Wänden entlang schaben können.

Wassergekühlter, mit unterer Abschlussschieberplatte versehener Füllschacht für Gaserzeuger von F. Lippert (D. R. P. Nr. 149 687) ist dadurch gekennzeichnet, dass ein ringförmiger Wasserbehälter so um den Füllschacht angeordnet ist, dass der aus den Schlitzten austretende Dampf das Aufsteigen schädlicher Gase aus dem Füllbehälter verhindert, während der durch einen Kanal austretende Dampf kühlend auf den Schieber wirkt.

Das Verfahren zur Beschickung von Gaserzeugern u. dgl. von A. Ronay (D. R. P. Nr. 148 854) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Brennstoffeinführung von unten oder von der Seite her in den kältesten Theil der Brennstoffsäule in solcher Entfernung neben oder unter der glühenden Brennstoffschicht erfolgt, dass der Brennstoff schon vollkommen entwässert und entgast in oder über der heissesten Zone zur vollkommenen Vergasung gelangt.

Das Verfahren zur Herstellung von Heizgas von J. Schlör (D. R. P. Nr. 148 426) ist dadurch gekennzeichnet, dass die im Gaserzeuger erzeugten Gase in zwei Ströme getheilt werden, von denen einer in bekannter Weise den Brennstoff des Gaserzeugers bis zu einer bestimmten Höhe durchzieht und vorwärmt, während der andere Theil der Heizgase, der gegebenenfalls in verschiedenen Höhen abgeführt wird, mit Hilfe von Wärmeaustauschvorrichtungen in bekannter Weise, die zum Betriebe des Gaserzeugers erforderliche Luft u. s. w. vorwärmt.

Herstellung von Generator- und Wassergas. Nach Ch. Whitefield (D. R. P. Nr. 144 580) wird ein Generator angewendet, bei welchem zwei Wasserdampfinjectoren die Destillationsproducte aus der frischen Brennstoffschicht absaugen und durch die glühenden unteren Schichten treiben. Der eine ist wie gewöhnlich oberhalb des Brennstoffes angeordnet. Der zweite tiefer liegende saugt die weniger flüchtigen, sonst unzersetzt durch den Auslass für das fertige Gas abgeleiteten Kohlenwasserstoffe an.

Gasanlage mit einer zwischen dem Gaserzeuger und den Kühl- und Reinigungsapparaten eingeschalteten Saugvorrichtung. Nach Ch. Whitefield (D. R. P. Nr. 146 376) öffnet sich beim Steigen der Gas-

sammelglocke bis zu einer gewissen Höhe durch Anschlag an einen von der Glocke abstehenden Vorsprung das Ventil eines in das Glockeninnere hineinragenden Rückleitungsrohres und führt das überschüssige Gas aus der Glocke um die Reinigungsapparate herum zur Saugseite der Saugvorrichtung. In Folge dessen wird diese zurückgesaugte Gasmenge noch einmal durch Wascher und Scrubber getrieben.

Erzeugung von theerarmen Generatorgasen aus theerhaltigen, auch schlackenreichen Brennstoffen. Nach F. Jahns (D. R. P. Nr. 147 061) sind die in den Zwischenwänden zweier Gaserzeuger der einen Reihe liegenden senkrechten Kanäle mit den entsprechenden Kanälen der beiden zunächst liegenden Gaserzeuger der andern Reihe zu einem senkrechten Kanal vereinigt. Derselbe ist an der Kreuzungsstelle der Generatorwände angebracht und in seinem oberen und unteren Theile in bekannter Weise mit den betreffenden Gaserzeugern regelbar verbunden. (Vgl. J. 1903, 58.)

Gaserzeuger, bei welchem der frische Brennstoff in einem von der Feuerung unmittelbar beheizten Schacht entgast wird, von L. Boutillier (D. R. P. Nr. 154 759) ist dadurch gekennzeichnet, dass der Entgasungsschacht bis unter den von dem Aschenfall durch eine Wand getrennten Raum, in welchem sich der Koks ansammelt, hineinreicht und mit dem Aschenfall durch einen Kranz von Löchern in Verbindung steht, aus denen die Entgasungserzeugnisse in die glühende Kohle der Feuerung entweichen.

Sauggaserzeuger. Nach J. Pintsch (D. R. P. Nr. 154 359) wird eine in die Gasleitung nach dem Gasmotor eingeschaltete Sicherheitseinrichtung bei Verminderung der Geschwindigkeit des Gasmotors durch einen mit diesem in Verbindung stehenden Regulator zwangsweise so geöffnet, dass das Gas ins Freie entweicht.

Vorrichtung zur Verhinderung des Austritts von brennbarem Gase unter dem Roste an Sauggasgeneratoren der Gasmotoren-Fabrik Deutz (D. R. P. Nr. 145 917). Um beim Abstellen des Motors das Austreten brennbarer Gase aus dem unteren Theil des Sauggasgenerators zu verhindern und das nachentwickelte Gas oben aus dem Generator entweichen zu lassen, wird in der unter dem Rost einmündenden Luftzuleitung ein Saugventil, welches bei Minderdruck, und in der Gasableitung ein Ueberdruckventil, welches bei Ueberdruck sich selbstthätig öffnet, angeordnet.

Sauggaserzeuger von Scheben & Krudewig (D. R. P. Nr. 148 584) ist dadurch gekennzeichnet, dass die zum Anblasen dienende Unterwindleitung in die Saugleitung für das dem Gaserzeuger nach seiner Anstellung zuzuführende Dampf-Luftgemisch mündet und an der Verbindungsstelle der beiden Leitungen ein Umstellventil angeordnet ist, welches mit der Kaminabsperrvorrichtung durch ein Gestänge verbunden ist, zu dem Zweck, gleichzeitig mit dem Schliessen oder Oeffnen der Unterwindleitung und des Kaminzuges die Dampf-Luftleitung öffnen oder schliessen zu können.

Vorrichtung zum Druckausgleich bei Sauggasgeneratoren. Nach F. Bauke und C. Fuchs (D. R. P. Nr. 145 800) ist in die Verbrauchsleitung ein regelbarer Wasserverschluss eingeschaltet, durch welchen im Falle der Uebererzeugung das überschüssige Gas aus der Verbrauchsleitung zur Saugvorrichtung zurückströmen kann.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 152 206) tritt das zur Reinigung und Kühlung des Gases verwendete Wasser zugleich mit dem Gas unter die Glocke des Wasserverschlusses und dient zum selbstthätigen Auffüllen des den Gegenstand des Hauptpatentes bildenden Wasserverschlusses.

Das Verfahren zur Zuführung des Gases vom Gaserzeuger zur Gaskraftmaschine von F. Bauke und C. Fuchs (D. R. P. Nr. 154 472) ist dadurch gekennzeichnet, dass das Gas durch einen absatzweise oder ununterbrochen arbeitenden Injector aus dem Gaserzeuger angesaugt und unter Druck in einen unter Wasserabschluss stehenden Sammelraum geführt wird, aus dem das erforderliche Gas durch eine unmittelbar zur Kraftmaschine führende Leitung entnommen und bei Ueberschreitung des mit dem Abschlusswasser eingestellten Druckes im Gassammelraum das überschüssige, das Abschlusswasser durchdringende Gas durch eine besondere Ableitung abgeführt wird.

Sauggaserzeuger für Kraftgasanlagen von C. Peters (D. R. P. Nr. 152 806) ist gekennzeichnet durch die Verbindung des Hohlrostes mit einem hoch gelegenen Wasserbehälter, in welchen der im Hohlrost gebildete Dampf hineinströmt.

Der Sauggaserzeuger, bei welchem der zur Gaserzeugung benötigte Dampf durch die abziehenden, nach dem Gasmotor tretenden, heißen Generatorgase entwickelt wird, von H. Gerdes (D. R. P. Nr. 152 690) ist dadurch gekennzeichnet, dass in dem Aschenraum, in welchen in bekannter Weise mittels einer Injectoreinrichtung das erforderliche Dampf- und Luftgemisch eingeblasen wird, eine Oeffnung vorgesehen ist, durch welche derjenige Theil des Dampf- und Luftgemisches austreten kann, welcher bei ver-
ringelter Saugwirkung des Motors nicht benötigt wird.

Fig. 44.

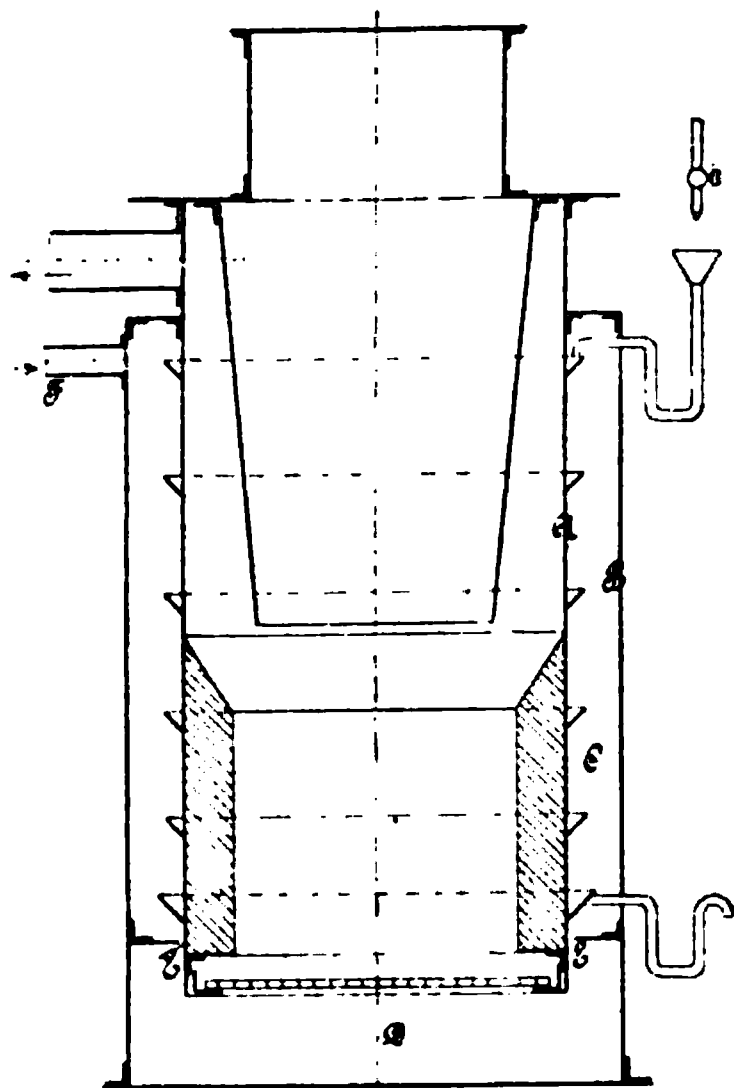
Vorrichtung zur Regelung der Dampfbildung bei Saug-Generatorgasanlagen mit durch die Wärme der Auspuffgase erzeugtem Wasserdampf. Nach Scheben & Krudewig (D. R. P. Nr. 152 917) wird das Explosionsbez. Auspuffrohr des Motors durch einen Wasserbehälter *b* (Fig. 44) geleitet, so dass sich bei jeder einzelnen Explosion eine gewisse Menge Dampf bildet und dem Rost zu-
strömt, zum Zweck, die Dampf-

entwicklung unabhängig von der Stärke der Saugwirkung des Generators oder der Wärmeentwicklung in ihm sofort bei Beginn der Saugwirkung erfolgen zu lassen und es zu ermöglichen, während des Betriebes durch die Arbeitsleistung bez. den Gasverbrauch des Motors zu regeln. Die Spannung des stossweis entwickelten Dampfes wird durch ein Regulirventil *l* geregelt, das zweckmässig in die mit verschiedenen Querschnitten versehene Rohrleitung *i* und *h* eingebaut wird.

Verdampfer für Gaserzeuger. Nach P. Wiedenfeld (D. R. P. Nr. 152 631) gelangt das Wasser zunächst in ein oben offenes, über den Wasserspiegel des Verdampfers hinausragendes und mit dem geschlossenen unteren Ende in den Heizkanal hinabhängendes Rohr von verhältnissmässig kleinem Rauminhalt, von dem aus es erst in den Verdampfer überströmt, damit man bald nach Inbetriebsetzen des Gaserzeugers durch rasches Erhitzen des Wassers im Rohre eine genügende Menge Dampf in den Gaserzeuger leiten kann.

Dampfentwickler für Gaserzeuger. Nach H. Voigt und H. Schmalhausen (D. R. P. Nr. 153 201) ist der Gaserzeuger (Fig. 45), der die übliche Schachtofenform hat, mit einer doppelten Ummantelung versehen, so dass zwischen der

Fig. 45.



unten durch Schamotte gegen die Einwirkung des Feuers geschützten Innenwand *A* und der äusseren Ummantelung *B*, die noch eine Wärmeisolirung erhalten kann, ein ringförmiger abgeschlossener Raum *C* entsteht, welcher mit dem Raume *D* unter dem Roste durch einen ringsherum laufenden Schlitz *E* in Verbindung steht. Durch das Rohr *F* wird die unter den Rost zu führende Verbrennungsluft in den Ringraum *C* gesaugt. — Um die der Feuerung und am oberen Schachttheil dem Weg der abziehenden Generatorgase am nächsten liegende und daher sehr heisse Wand *A* werden eine oder mehrere übereinander angeordnete, nur wenig Wasser fassende Rinnen angebracht, deren oberste durch einen Wasserzulauf regelbar mit Wasser gespeist werden kann. Die unterste Rinne besitzt ein nach aussen führendes Ueberlaufrohr. Das langsam zulaufende Wasser füllt zunächst die oberste Rinne, tritt dann über den Rand derselben und verdampft so, in fein vertheiltem Zustande an den heissen Ofenwandungen herunterlaufend. Die Rinnen dienen also zur Vertheilung des Wassers rings um die Ofenwandung herum.

Die Menge des zu erzeugenden Dampfes lässt sich durch Regelung des Wasserzulaufs einstellen.

Kraftgas. Nach Angabe der Société Claudel (D. R. P. Nr. 145 087) dienen als Vergasungsmittel an Stelle von reinem Wasserdampf die wasserdampfhaltigen Auspuffgase des Explosionsmotors, welche in die Vergasungsretorten eingeführt werden. (Des mitgeführten Stickstoffes und der Kohlensäure wegen wird das ein mangelhaftes Gas geben.)

Zur Verwerthung des Bitumens aus Kupferschiefen, Alaunschiefen u. s. w. in Schachtöfen behufs Gewinnung von Generator- oder Wassergas wird nach F. Frank, E. Marckwald und M. Ziegler (D. R. P. Nr. 148 282) auf einer stark geneigten schiefen Ebene der letzte Theil des Bitumens durch abwechselndes Blasen mit Luft und Wasserdampf zersetzt, wobei das heisse Gestein gleichzeitig durch den Dampf aufgelockert wird. Auf die Gicht *A* (Fig. 46) wird der

Fig. 46.

geförderte Stein mit Hebevorrichtung unmittelbar vom Schacht aufgebracht und mit der Hand oder maschinell in Haufen vertheilt. Von hier aus gleitet das Gut durch eine Vorwärmezone *B* auf eine schiefe Ebene *C*. Hier wird ein Theil des Bitumens ausgetrieben und zieht als Gas und Dampf aus den Düsen *D* und *E* ab, gegebenenfalls unter Mithilfe eines Gebläses. Von der schiefen Ebene fällt das Gut in den Generatortheil *F*, worin das Bitumen zum Theil auf dem geneigten Rost *G* durch Zuführung von Gebläseluft verbrennt. Das Gebläse soll abwechselnd überhitzten Wasserdampf und Luft durch *H*

einführen. Hiernach fällt der ausgebrannte Stein in eine Rast, von der er in eine zweckentsprechende Fördervorrichtung abgelassen und zur weiteren Verarbeitung, seinem eigentlichen Zweck entsprechend, abgeführt wird. — Die aus *D* und *E* abziehenden Gase durchwandern einen Condensator mit Luftkühlung, bei der sich Theer abscheidet, während das Uncondensirte als Gas weiter geleitet wird. Es dient theilweise zur Beheizung des Schweißgenerators, theilweise wird es im Hauptbetriebe verbrannt oder für Licht- und Kraftzwecke verwendet. — Der abgeschiedene Theer wird wie Braunkohlentheer verarbeitet oder am Ort als billiges Heizmaterial für Kessel, Motore u. s. w. benutzt. Das mit dem Theer in den Condensatoren sich abscheidende Wasser wird, wenn es hinreichend Ammoniak enthält, auf dieses verarbeitet. — Es sind, ähnlich wie bei dem Apparat der britischen Patent-

schrift (1860 Nr. 2272), drei Zonen in dem Ofen zu unterscheiden, der jedoch sonst durch seine Bauart, die mit einem anders gearteten Verfahren verknüpft ist, sich wesentlich von jenem unterscheidet. Durch abwechselndes Blasen von Luft und Wasserdampf gelingt es, das Bitumen aus Kupferschiefen ganz zu entfernen, ohne zur Schlackenbildung Anlass zu geben. Nachdem durch die Luft die Erhitzung und Verbrennung eingeleitet ist, bewirkt der schnell eingeführte Wasserdampf die Auflockerung des Gesteines.

Zur Erzeugung von Mischgas werden nach H. Riché (D. R. P. Nr. 142 654) die aus der Verbrennung von rohem minderwerthigem Brennstoff, Torf, Braunkohle u. s. w., stammenden Gase über glühenden Koks geleitet. Der Schacht für den glühenden Koks und der Schacht für den rohen Brennstoff sind an ihren unteren Enden durch einen wagrechten Kanal verbunden. Die Verbrennung vollzieht sich am unteren Ende der Säule des rohen Brennstoffes, und die Verbrennungsgase müssen durch den wagrechten Kanal hindurchgehen, bevor sie die Kokssäule erreichen.

Zum Niederschlagen der vom Gas mitgerissenen festen und flüssigen Bestandtheile bei Sauggasanlagen u. s. w. ist nach Schwarz & Cp. (D. R. P. Nr. 146 660) der bekannte, vor dem Scrubber angeordnete Vorreiniger, in welchem das Gas durch Wasser streicht und die Flugasche und andere Gasrückstände absetzt, mit dem Scrubber durch ein Rohr verbunden. Das Rohr ist an der untersten Stelle des Scrubberbodens angesetzt und führt dessen Schlamm in den unteren Schlammtrichter des Vorreinigers. Durch die gemeinschaftliche Abführung des Schlammes aus dem Scrubber und dem Vorreiniger wird insbesondere die Bedienung der Anlage vereinfacht.

Die Erzeugung von Mischgas bespricht F. Schraml (Oesterr. Bergh. 1904, 599); die Berechnungen würden übersichtlicher sein, wenn sie durchweg nach Volum und Mol. der Gase durchgeführt wären ¹⁾.

Kraftgas besprach F. Fischer in einem Vortrage im Ver. deutsch. Ingen. (Z. Ingen. 1904, 1656). Als Kraftgas ist jedes Gas zu bezeichnen, welches zum Betrieb einer Gaskraftmaschine dient, also Leuchtgas, Wassergas, Mischgas in seinen verschiedenen Formen, Hochofengase u. dgl. — Es ist durchaus unzulässig, Laboratoriumsversuche über Vergasung von Kohlenstoff und Dissociation der Gase unmittelbar auf die Praxis der Gaserzeugung zu übertragen, da hier die Dauer der Berührung zwischen den Gasen und den festen Brennstoffen viel zu kurz ist, um den „Gleichgewichtszustand“ zu erzielen. Es ist ferner zu berücksichtigen, dass die Zusammensetzung der Gase in den Gaserzeugern nicht nur in verschiedenen Höhen des Generators, sondern auch an den verschiedenen Stellen jedes Querschnittes wechselt, da wegen der verschiedenen Stückgrösse

1) Vgl. F. Fischer: Taschenbuch für Feuerungstechniker, 5. Aufl., S. 3 (Stuttgart 1904).

der Kohlen bez. Koks die Hohlräume sehr ungleich vertheilt sind. Man wird daher z. B. in 0,5 m Höhe über dem Rost an den verschiedenen Stellen Kohlensäure, freien Sauerstoff oder bereits Kohlenoxyd finden können. Angesaugte Durchschnittsproben geben somit kein richtiges Bild von den Vorgängen im Gaserzeuger. — Die unmittelbare Bildung von Kohlenoxyd nach $C + O = CO$ und $C + H_2O = CO + H_2$ ist noch nicht erwiesen, jedenfalls für den Generatorbetrieb völlig bedeutungslos, so dass diese beiden Formeln nur der bequemeren Rechnung wegen zu verwenden sind. Beim Eintritt von Luft und Wasserdampf in die Brennstoffschicht werden zunächst nur die Reactionen



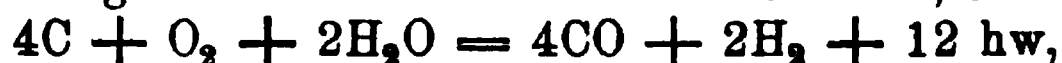
unter Wärmeentwicklung und



unter Wärmebindung, sodann ebenfalls unter Wärmeverbrauch



vorkommen. Legt man die drei Reactionen zusammen, so erhält man:



was nur möglich wäre, wenn alle Wärme im Generator ausgenutzt würde; das ist praktisch nicht völlig ausführbar, wohl aber durch Vorwärmung der Luft durch die abziehenden Gase möglichst anzustreben, wie Verf. bereits früher¹⁾ nachgewiesen hat. 48 k Kohlenstoff würden so 88,8 cbm Kohlenoxyd und 44,4 cbm Wasserstoff geben, und das erhaltene Gas würde folgende Zusammensetzung haben:

Kohlenoxyd	41,1 Proc.
Wasserstoff	20,4 „
Stickstoff	38,5 „

Auf je 44,4 cbm Sauerstoff oder 127 cbm Luft kommen hier 36 k Wasserdampf. Mehr Wasserdampf sollte nicht zugeführt werden, da er die zur Kohlenoxydbildung erforderliche Temperatur herabsetzt, wie Verf. bereits früher (J. 1887, 177) hervorgehoben hat. Das Einhalten des richtigen Verhältnisses von Wasserdampf und Luft ist somit zur Erzielung eines guten Gases sehr wichtig. Beim Dampfstrahlgebläse ist dies kaum möglich, da die vom Dampfe geförderte Luftmenge von dem Widerstande der Brennstoffschicht abhängig ist. Noch mehr wird das Verhältniss bei den Sauggasgeneratoren schwanken. Besonders für kleinere Betriebe wird aber diese weniger sichere Ausnutzung durch die Einfachheit des Betriebes reichlich aufgewogen. Für grosse Betriebe würden dagegen die Druckgasgeneratoren vorzuziehen sein. — Bis jetzt wird meist Anthracit verwendet, weil die Reinigung des Gases bei Kohlen umständlich ist. Für sehr grosse Betriebe werden Kohlen vorzuziehen sein, da hier die Kosten der Gasreinigung durch Gewinnung von Ammoniak reichlich gedeckt werden. Sehr beachtenswerth ist das betr. Verfahren von Mond (J. 1902, 99; 1903, 56).

1) J. 1887, 177; 1891, 85; 1893, 108; 1894, 81.

Torfgas für Gasmotoren wurde bereits i. J. 1883 in Düneberg bei Hamburg angewendet. Nach Angaben der Gasmotorenfabrik Deutz¹⁾ gab in den Generatoren Stichtorf aus Hannover 1,9 cbm Gas, Torf aus Giengen 1,3 cbm Kraftgas folgender Zusammensetzung:

	Hannover	Giengen
Kohlensäure	5,7	6 Proc.
Kohlenoxyd	30,6	30 „
Methan	5,1	2,4 „
Wasserstoff	6,1	10 „
Stickstoff	52,5	51,6 „

Für 1 Pf. wurden stündlich 1,2 bez. 1,1 k Torf verbraucht. Aehnlich lauten die Angaben von Gebr. Körting. — A. Frank (Z. angew. 1904, 293) empfiehlt die Vergasung von Torf zum Betriebe von Gasmotoren für grosse elektrische Kraftwerke. (Die von ihm angeführten Analysen stammen übrigens nicht von Fr. Lürmann, sondern von Särnström und Rinmann.²⁾ Die Elektrizität soll zur Versorgung entfernter Orte, zur Herstellung von Calciumcarbid und Stickstoffkalk u. dgl. verwendet werden. Bei Ausführung dieses beachtenswerthen Vorschlages dürfte die Hauptschwierigkeit in der Gewinnung des Torfes bez. der Entwässerung der Torfmoore liegen. Bei derartigen grossen Anlagen wird auch die Gewinnung von Ammoniak vortheilhaft werden. Ob es lohnt, die übrigen Destillationserzeugnisse, besonders Methylalkohol, Oele u. dgl., zu gewinnen, hängt von der Beschaffenheit des Torfes und den Marktverhältnissen ab. Meist wird es vortheilhafter sein, diese Erzeugnisse mit zu vergasen, indem die Entgasungsproducte durch die vergasende glühende Torfkohle geführt werden.

Grundsätze für die Einrichtung und den Betrieb von Sauggas-Kraftanlagen nach dem Erlass des Preuss. Ministers für Handel und Gewerbe vom 20. Juni 1904:

1. Die Vorrichtungen zur Darstellung und Reinigung des Sauggases und die Gasmaschinen (Motoren) sind in mindestens 3,5 m, bei Maschinen über 50 Pf. in mindestens 4 m hohen, hellen Räumen aufzustellen, welche reichlich und in solcher Art gelüftet sind, dass eine Ansammlung von Gasen darin ausgeschlossen ist. Diese Räume dürfen zu keinen anderen Zwecken benutzt werden. Es ist zulässig, die gesamte Kraftanlage in einem einzigen Raum unterzubringen.

2. In Kellerräumen ist die Aufstellung nur dann zulässig, wenn die Keller-sole nicht tiefer als 2 m unter der benachbarten Bodenoberfläche liegt.

3. Ein unmittelbarer Zusammenhang dieser Betriebsräume mit Wohnräumen ist nicht zulässig. Auch ist das Eindringen von heisser Luft oder Dünsten aus der Kraftanlage in darüber- oder danebenliegende Wohn- oder Arbeitsräume zu verhüten.

4. Die Betriebsräume der Kraftanlage müssen so gross bemessen sein, dass die einzelnen Apparate, Motoren und sonstigen Betriebseinrichtungen von allen Seiten bequem und sicher erreicht und bedient werden können. Insbesondere sind die Rohrleitungen so zu verlegen, dass durch sie der Verkehr und die Zugänglichkeit der Apparate und Maschinen nicht beeinträchtigt wird.

1) Hausding: Handbuch der Torfverwerthung S. 424 (Berlin 1904).

2) F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe, Bd. 2, S. 319.

5. Die Beschickung der Gaserzeuger (Vergaser oder Generatoren) muss bequem und ohne Unfallgefahr (von besonderen Bühnen oder festen Treppen oder Leitern) geschehen können. Es ist dafür zu sorgen, dass durch die Füllöffnung Verbrennungsproducte in den Betriebsraum nicht entweichen können.

6. Die während der Anheizperiode oder während des Stillstands der Gasmaschine entstehenden Verbrennungsproducte des Gaserzeugers sind durch ein genügend weites und dichtes Rohr bis über die Dachfirst der benachbarten Gebäude hinauszuführen. Getrennt von diesen sind die Auspuffgase der Gasmaschine durch ein besonderes eisernes Rohr ebenso hoch und in solcher Weise abzuführen, dass die Nachbarschaft durch Geräusch nicht belästigt wird.

7. Es sind Einrichtungen zu treffen, welche während der Anheizperiode und während des Stillstands der Maschine den Eintritt von Gasen aus dem Gaserzeuger in die Kühl- und Reinigungsapparate (Wäscher, Reiniger und dergleichen) verhindern.

8. Ebenso sind Vorkehrungen zu schaffen, welche bei Fehlzündungen oder bei anderen Störungen den Rücktritt von Explosionsgasen aus der Gasmaschine in die Gaszuleitung sowie Explosionen in der Auspuffrohrleitung unmöglich machen.

9. Ferner sind Vorkehrungen zu treffen, welche die Belästigungen während der Reinigens (Ascheziehens, Ausschlackens) der Gaserzeugerfeuerung auf ein Mindestmaass herabdrücken. Gebotenfalls sind die heissen Dämpfe und Gase an den Räumungsöffnungen abzufangen und fortzuleiten.

10. Die Gaswasch- und Reinigungsapparate sind mit Vorkehrungen auszustatten, welche den jeweiligen Druck erkennen lassen.

11. Die bei der Reinigung des Gases fallenden Abwässer sind so zu behandeln, dass sie geruchlos und völlig neutral abfliessen. Ebenso sind die Rückstände so zu beseitigen, dass Belästigungen der Nachbarschaft vermieden werden.

12. Die Entlüftungseinrichtungen dürfen weder das Bedienungspersonal durch lästigen Zug, noch die Nachbarschaft durch Geräusche oder auf andere Weise behelligen.

13. Die Gaserzeuger sind, wenn sie durch strahlende Hitze belästigen würden, in geeigneter Weise zu verkleiden. Auch sind die Auspuffrohrleitungen, soweit sie innerhalb der Betriebsräume liegen, zu kühlen oder wirksam zu isoliren.

14. Die Gas- und sonstigen Maschinen sind so zu fundiren und die mechanischen Kraftleitungen so anzuordnen, dass die Nachbarschaft nicht durch Erschütterungen belästigt wird.

15. Bei Eintritt der Dunkelheit ist für angemessene Beleuchtung zu sorgen.

16. Den Forderungen des Unfallschutzes ist Rechnung zu tragen.

17. Für die Arbeiter ist Sitzgelegenheit und Wascheinrichtung vorzusehen.

18. Wo mit der Kraftanlage eine Accumulatorenanlage verbunden ist, sind die Accumulatorenräume von allen anderen Betriebsräumen zu trennen und gut zu lüften. Zur künstlichen Beleuchtung der Accumulatorenräume darf nur elektrisches Glühlicht mit besonderer Schutzglocke oder äussere Beleuchtung verwendet werden.

19. Durch die vorstehenden Gesichtspunkte werden etwa schon bestehende ortspolizeiliche Bau- oder sonstige Vorschriften nicht berührt.

Zur Herstellung brennbarer Dämpfe will A. H. Chenier (D. R. P. Nr. 144 942) Naphtalin verwenden. Durch Verdampfen, Ueberhitzen der Dämpfe und Mischen derselben mit Luft in einem solchen Verhältniss, dass sie entweder eine leuchtende oder eine blaue Flamme oder ein Explosionsgemisch ergeben, werden die Dämpfe für Beleuchtung, Heizung, Krafterzeugung nutzbar gemacht.

Zur Herstellung eines brennbaren Gases aus flüssigen Brennstoffen und Verbrennungsgasen wird nach P. Wie-

nand (D. R. P. Nr. 148 648) der Brennstoff in Dampfform unmittelbar mit heissen, aus einer Feuerung kommenden Verbrennungsgasen gemischt. Das verdampfte Oel wird zunächst mit bereits abgekühlten Verbrennungsgasen gemischt und dann erst mit den heissen Verbrennungsgasen in Berührung gebracht (?).

Verfahren zur Darstellung eines Heiz- und Leucht-gases. Nach E. Riepe (D. R. P. Nr. 141 066) soll durch Zersetzung von verdünntem Alkohol durch glühende Kohle ein Gemisch von Aethylen, Wasserstoff und Kohlenoxyd gebildet werden. Je nach dem Grade der Verdünnung des Spiritus wechselt der Bestand an Aethylen und damit die Leucht- und Heizkraft.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 146 120) ist das Verfahren dahin abgeändert, dass in den Generator abwechselnd Alkohol und Wasserdampf eingeblasen wird. Bei gleichzeitiger Einführung von Wasser und Alkohol besteht die Gefahr, dass der Sauerstoff des Wassers auf den Kohlenstoff des Alkohols unter Bildung von Kohlenoxyd einwirkt, so dass die beabsichtigte Bildung von Aethylen und Methan ausbleiben würde.

Erzeugung von Leucht- und Heizgas. Das Verfahren von F. Pampe (D. R. P. Nr. 144 371) besteht in der gemeinsamen Verdampfung und Vergasung zweier oder mehrerer technisch wenig oder gar nicht mischbarer brennbarer Flüssigkeiten, insbesondere von verdünntem Spiritus und Petroleum o. dgl. Es wird dabei das bekannte physikalische Gesetz verwerthet, dass der Siedepunkt eines solchen Gemenges unterhalb des Siedepunktes des am niedrigsten siedenden Bestandtheiles liegt, und dass das Mengenverhältniss der Bestandtheile in dem gebildeten Dampf von dem Product aus den Moleculargewichten und den Dampfspannungen der beiden Flüssigkeiten abhängt.

Fig. 47.

Ofen zur Darstellung von Leucht- und Heizgas. Nach F. Pampe (D. R. P. Nr. 149 411) wird in dem Ofen ein Gemisch von Spiritus und Wasser in dampfförmigem Zustande durch eine mit Kohle gefüllte und von aussen geheizte Retorte *a* (Fig. 47) geführt, und zwar in der Weise, dass der Spirituswasserdampf durch ein in die Retorte gehängtes gelochtes

Rohr *d* in alle Schichten der Kohle in gleichmässiger Vertheilung dringt. Das dabei carburirte Dampfgemisch wird in durch Teller *b* gebildete ringförmige Räume *f* geleitet, an den Wandungen der glühenden Retorte zersetzt und in beständige Gase verwandelt. Die Ableitung erfolgt durch nach Retortenwandung hin gelochte Rohre *c*. (Bei den jetzigen Spirituspreisen?)

Die Zersetzung von Alkohol bei hohen Temperaturen und Drucken untersuchte W. Ipatiew (Ber. deutsch. 1904, 2961). Unter gewöhnlichem Druck erhitzt ist die Zersetzung des Aethylalkohols bei 580° gering. 40 g Alkohol im geschlossenen Eisenrohr (also unter Druck) erhitzt ergaben:

Dauer des Erhitzens Min.	Temperatur °	Druck in Atm.	Gasanalyse in Proc.						Druck nach dem Erkalten Atm.	Menge der Gase in l	Menge der Flüssigkeit in g
			C_nH_{2n}	CO_2	O	CO	H_2	C_nH_{2n+2}			
180	530	180	10,4	3,6	1,2	6,0	45,4	33,6	24	3,900	27
100	625	373	7,8	6,2	1,4	6,2	12,2	66,0	89	25,500	3
150	580	344	8,0	7,6	1,0	4,0	13,0	67,0	88	25,100	3
420	540	272	1,8	18,4	1,4	3,6	28,0	51,8	67	19,650	12
95	540	226	5,2	4,0	1,4	13,2	18,0	58,0	42	11,250	25
335	510	218	5,8	4,2	1,2	12,0	20,0	57,0	43	11,850	23
350	450	120	10,4	1,2	1,2	5,8	43,0	37,8	8	2,050	34

(Freier Sauerstoff neben so viel Wasserstoff bedarf wohl der Bestätigung.)

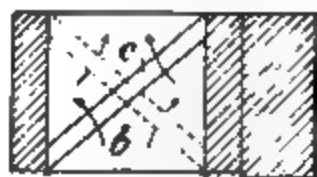
Feuerungen.

Vorwärmekanal für Secundärluft bei Gasfeuerungen. Nach G. Horn (D. R. P. Nr. 151302) sind die zur Führung der Luft dienenden Kanäle *a* (Fig. 48) aus den nebeneinander liegenden Platten *b* gebildet. Die Platten *b* haben eine rechteckige Form und sind mit je einem schräg gerichteten Quersteg *c* versehen; sie werden mit den zu beiden Seiten des Quersteges *c* verbleibenden, geeignet abgesetzten Theilen seitlich in die Feuerzugwände eingesetzt, so dass in den entstehenden rechteckigen Kanälen der Quersteg *c* je einer Deckenplatte kreuzweise über dem Quersteg je einer Bodenplatte liegt und sich in dem Kreuzungspunkte auf diesen stützt. Die Platten sind in dieser Weise über die ganze Länge der Luftkanäle angeordnet. Die in die Kanäle eintretende Luft tritt gegen die einen Winkel bildenden Theile des Decken- und Bodensteges und wird hierbei einerseits von dem Boden nach der Decke, andererseits von der Decke nach dem Boden abgeleitet.

Drehglocke zum Umsteuern der Gase an Öfen mit Zugumkehrung von R. Daelen (D. R. P. Nr. 154 264) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Querwand unten mit gelenkigen Endstücken versehen ist, welche in der Ruhelage in das Wasser der Querrinne eintauchen, beim Drehen der Glocke aber seitlich nach oben umgelegt werden.

Fig. 48.

Beim Umsteuern des Gas- und Luftstromes bei Regenerativöfen entstehen bekanntlich Verluste an Brenngas dadurch, dass während der Zeit des Umsteuerns Gas aus der Gaszuleitung durch die Gasumsteuerklappe in den Rauchkanal entweicht. Diesem Uebelstande hat man dadurch abgeholfen, dass man vor dem Umsteuern die Gaszufuhr absperren lässt. Es entstehen aber bei den bekannten Einrichtungen noch Gasverluste dadurch, dass nach vollzogener Umsteuerung der ganze Inhalt einer Gaserhitzungskammer sich in den Rauchkanal entleert und dadurch verloren geht. Nach A. Kurzwernhart (D. R. P. Nr. 155 047) wird nun nach dem vor dem Umsteuern vorzunehmenden Gasabsperren durch eine



zwischen dem Gasabsperrenteil und der Umsteuerungsklappe angebrachte Öffnung Luft eingelassen, so dass im Gaskanal nunmehr statt Gas Luft gegen den Wärmespeicher zuströmt, welche das unmittelbar hinter dem Gasabsperrenteil im Gaskanal und in dem Wärmespeicher stehende Gas vor sich her in den Ofen hineindrängt, wo es sich mit der aus der Lufterhitzungskammer einströmenden Luft mischt und verbrennt. Fig. 49 (S. 86) zeigt einen senkrechten Querschnitt durch die stehend gedachte Gasumsteuerungsklappe *R*; das Gasventil *V* hat den Zweck, die Menge des in den Ofen einzuführenden Gases zu regeln oder bei Betriebs-einstellung ganz abzusperren, während die Drosselklappe *d* nur zum Gasabsperren dient und den Zweck hat, das Gas schneller und bequemer abzusperren zu können, als es durch Zudrehen des Hauptventils *V* geschehen könnte. Das Gaszuführungsrohr weist nun unterhalb der Klappe *d* einen Seitenstutzen auf, der mit einer zum Einlassen von Luft dienenden Klappe *s* versehen ist. In Fig. 49 ist diese Drosselklappe *d* offen und die Seitenklappe *s* geschlossen gezeichnet. In dieser Stellung strömt das von der Gasleitung herkommende Gas durch das Ventil *V* nach abwärts durch die Drosselklappe *d*, die Umsteuerungsklappe *R* und den Kanal *k* in die Gaskammer. Das Verfahren wird nun in der Weise ausgeübt, dass man zuerst in bisher bereits bekannter Weise durch Schliessen der Drosselklappe *d* die Gaszufuhr gänzlich absperren, dann aber sogleich die Seitenklappe *s* öffnet. Hierdurch strömt durch die Seitenklappe Luft ein und drängt alles Gas, welches unmittelbar unterhalb der Drosselklappe, des Gaskanals *k* und in der Regenerator-

kammer II (Fig. 50) steht, in den Ofen hinauf, woselbst es mit der aus Kammer I einströmenden Luft zusammentrifft und nutzbar verbrennt.

Fig. 49.

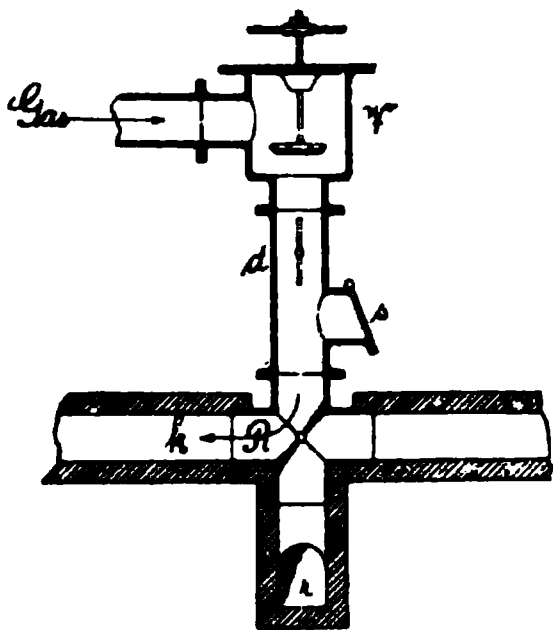


Fig. 51.

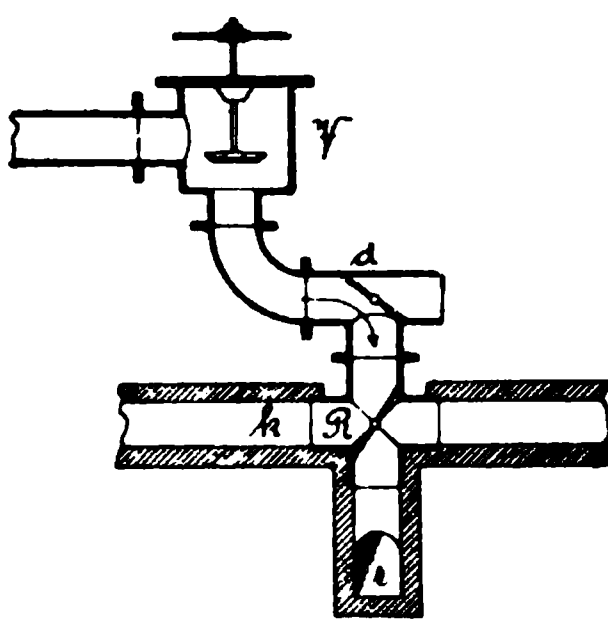
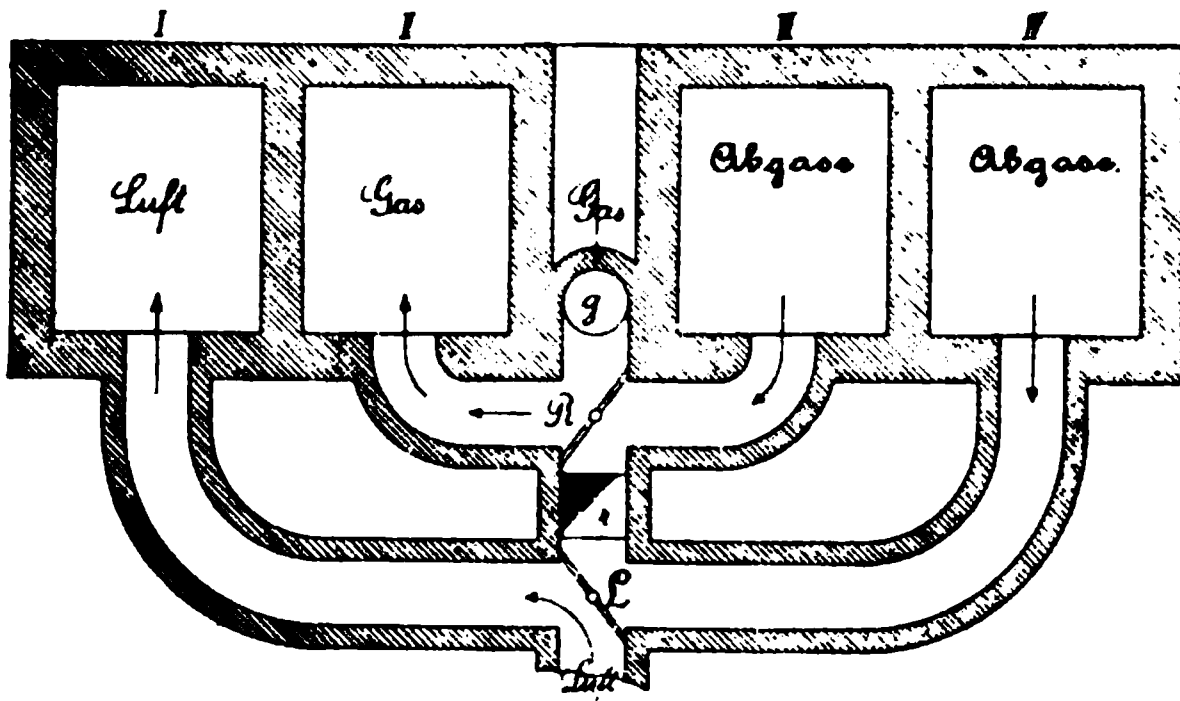


Fig. 50.



— Sobald man durch Erlöschen der Flamme im Ofen wahrnimmt, dass alles Gas heraufgekommen und verbrannt ist, wird die Klappe *s* geschlossen, beide Umsteuerungsklappen *R* und *L* umgesteuert und erst jetzt die Drosselklappe *d* wieder geöffnet. Nunmehr wird sich aus Kammer II und den zugehörigen Kanälen nur die darin befindliche Luft in den Rauchkanal *r* entleeren, während sonst eine gleiche Menge Gas

verloren geht. — Fig. 51 zeigt ein Beispiel dafür, dass die Gasabsperklappe und Lufterlassklappe auch in einem einzigen Organe (Klappe *d*) vereinigt sein können. Bei Benutzung dieser Wechselklappe wird, sobald der letzte Gasrest verbrannt ist, zuerst umgesteuert und erst hierauf die Wechselklappe wieder auf Gas gestellt.

Gasverluste bei den Siemensöfen. Nach Schraml (Stahleisen 1904, 338) wird bei der Umsteuerung, falls zuvor die Gasleitung nicht abgesperrt wurde, Gas direct nach der Esse gesaugt, ferner strömt bei der Umstellung das im Wärmespeicher und im Zuleitungskanal nach demselben enthaltene Gas durch die Umsteuerung zur Esse zurück. Ersterer Verlust beträgt etwa 9 cbm, der zweite 10,8 cbm Gas. Empfohlen werden Umsteuerungsvorrichtungen, bei welchen während der Umstellung Gasleitung und Essenkanal selbständig abgesperrt werden. Ferner kann das Gas aus dem Wärmespeicher durch ein anderes nachströmendes Gas verdrängt werden; zur Verdrängung könnte entweder von aussen Luft oder ein vorhandenes Rauchgas angesaugt

oder aber aus dem zweiten Gaswärmespeicher bei geeigneter Einrichtung der Umsteuerung durch diese Rauchgas aus dem Siemensofen selbst übergeleitet werden.

Verfahren zur Ermittlung derjenigen Luftmenge für Dampfkesselfeuerungen, die zur Erzeugung einer bestimmten Dampfmenge am günstigsten ist, nach Berliner Elektrizitäts-Werke (D. R. P. Nr. 150 742). Die Angaben einer Manometereinrichtung, z. B. eines Differentialmanometers, welche die Dampfmenge in bekannter Weise durch Anzeigen des Druckunterschiedes an zwei Stellen der Dampfleitung misst, werden benutzt, um in Berücksichtigung der übrigen für die Anlage in Betracht kommenden Constanten diejenige Stellung der Zugklappe zu bestimmen, die erfahrungsgemäss den günstigsten Nutzeffect ergibt.

Eine Anzahl weiterer patentirter Dampfkesselfeuerungen bieten nichts Besonderes.

Die Untersuchung einer Dampfkesselanlage von H. Vogel (Z. Ingen. 1904, 231) ergab in den Rauchgasen nur 5,3 Proc. Kohlensäure bei 14,8 Proc. Sauerstoff und 243°. Daraus wird berechnet, dass 69 Proc. Wärme ausgenutzt sind, 20 Proc. entwichen in den Schornstein. (Der Verdampfungsversuch wurde also wenig sorgfältig ausgeführt. ¹⁾)

Verfeuern von Staubkohle, Kohlenklein und ähnlichem Brennstoff. Nach H. Gabelmann (D. R. P. Nr. 147 282) wird der fein zertheilte Brennstoff in Form eines breiten, senkrecht niederfallenden Schleiers, dem vor Eintritt in die Feuerung von beiden Seiten durch Kanäle vorgewärmte Luft zugeführt wird, in einen Verbrennungsraum gestreut.

Kohlenwasserstoffbrenner mit Regelungsvorrichtung von Chaboche (D. R. P. Nr. 149 463). — Brenner für flüssige Brennstoffe von F. Förster (D. R. P. Nr. 150 045). — Verdampfer für flüssige Brennstoffe von L. Rosenthal (D. R. P. Nr. 153 460), — F. Dow (D. R. P. Nr. 152 072), — Equitable Auto-Truck Power and Burner Co. (D. R. P. Nr. 150 664).

Die Heizung mit Theerölen empfiehlt A. Rispler (Chemzg. 1904, 957) besonders Theerdestillationen zum Heizen der Dampfkessel und Destillationsblasen. Die Oele werden in bekannter Weise durch Dampfstrahl zerstäubt in die Feuerung eingeblasen.

Entschwefelung der Rauchgase vermittelt mit Brennstoff in Stücken geformten Kalkes. Nach E. Pollacsek (D. R. P. Nr. 147 393) wird der Brennstoff in der Feuerung mit Platten, Ziegeln o. dgl. durchsetzt, welche aus einem Gemisch von Kalkmilch und aschereichem Brennstoff unter Zusatz von leichter und schwerer verbrennlichen Brennstoffen hergestellt sind. Aus diesen Platten entsteht in der Feuerung ein schwer schmelzbares, schwammartig poröses Gerippe, das den Rauch-

1) Vgl. F. Fischer: Taschenbuch für Feuerungstechniker, 5. Aufl., S. 124.

gasen eine grosse Oberfläche darbietet, in Folge dessen die letzteren von schwefliger Säure möglichst befreit werden. (Sehr fraglich.)

Sicherheitsmaassregeln bei Heizungsanlagen. Auf der im Juli in Dresden tagenden Versammlung von Heizungs- und Lüftungsmännern stellte Rietschel für Zimmerheizung folgende Schlüsselsätze auf:

1. Schornsteine, die in Aussenwänden liegen, dürfen für Dauerbrandöfen mit fallenden Rauchzügen nicht benutzt werden.

2. Dauerbrandöfen mit fallenden Rauchzügen, durch welche die Rauchgase in eine tiefere Lage als die Lage des Rostes geführt werden, müssen mit einer beliebig in Benutzung zu nehmenden Ableitung der Rauchgase unter Umgehung der fallenden Rauchzüge versehen werden.

3. Die Rauchgase von Dauerbrandöfen mit fallenden Zügen dürfen nicht durch Kachelöfen geleitet werden, die Rauchgase von Dauerbrandöfen nur dann, wenn auch die Kachelöfen keine fallenden Züge besitzen.

4. Das Einlassen von Luft in Schornsteinröhren zu Zwecken der Lüftung der Räume oder zur Regelung der Verbrennung bei Dauerbrandöfen ist nur statthaft, wenn die Öfen keine fallenden Rauchzüge besitzen.

5. In ein gemeinsames Schornsteinrohr dürfen nur Rauchgase von Öfen ein und desselben Stockwerkes geleitet werden.

6. Gasöfen mit entleuchteter Flamme sowie solche mit fallenden Zügen der Verbrennungsproducte bleiben von der Anwendung ausgeschlossen.

7. Die Abzugsröhren für die Verbrennungsproducte bei Gasöfen müssen mindestens 1,5 m über Dachfirst münden und sind mit Deflectoren zu versehen.

8. Die Abzugsröhren für die Verbrennungsproducte der Gasöfen dürfen nicht in Aussenwänden liegen.

Petroleumheizöfen verurtheilt — mit Recht — W. Mehl (Gesundheitsingen. 1904, 237), da die Verbrennungsproducte im Zimmer bleiben.

Acetylen.

Ventil für Acetylenentwickler. Nach J. Bartlett (D. R. P. Nr. 148887) wird der Wasserzufluss durch eine theilweise hohle, mit Oeffnungen *g*, *h* (Fig. 52) versehene

Fig. 52.

Schraubenventilspindel *m* geregelt, die so weit in eine Mutter *p* hineingedreht werden kann, dass die Oeffnung *h* zur Höhlung der Spindel verdeckt wird. Es ist daher nicht möglich, dass Wasser bei geschlossenem Ventile in den Carbidgefässen nachsickert und dort Explosionsgefahr schafft.

Acetylenentwickler. Nach J. Guéry (D. R. P. Nr. 151280) schiebt beim Sinken die Gasglocke einen Behälter, aus welchem das Wasser auf das Carbidgefäss fliesst, unter einen Wasserhahn, den die Glocke gleichzeitig öffnet. Beim Steigen entfernt die Glocke

den Behälter von dem Wasserhahne, so dass das Wasser, falls sich der Wasserhahn nicht schliesst, nicht mehr auf das Carbid fließen kann.

Acetylenentwickler nach dem Tropfsystem von A. C. Tessier (D. R. P. Nr. 151 449); der Zufluss wird durch den Stand der Gasglocke geregelt.

Wasserzuflussregler für Acetylenentwickler von J. Ledru (D. R. P. Nr. 148 659), — H. W. Webb (D. R. P. Nr. 150 503), — Toye & Co. (D. R. P. Nr. 153 771), — K. Schmitt (D. R. P. Nr. 154 320).

Acetylenерzeuger mit drehbarem Tauchcarbidbehälter von L. Montel (D. R. P. Nr. 150 502).

Abschliessbarer Carbidbeschickungsbehälter für Acetylenentwickler mit schwenkbarem Einführungsarm. Nach Keller & Knappich (D. R. P. Nr. 148 199) ist der Carbidbehälter *i* (Fig. 53) durch einen Deckel mit Klemmbügel verschliessbar. Wird der Behälter *i* in den Vergasungsraum *d* hineingeschwungen, so stösst der Bügel an einen Stab *p*, und der Deckel springt nun auf, so dass das Wasser an das Carbid treten kann. Während und nach der Einführung des Carbidbehälters ist es daher unmöglich, dass Acetylen entweicht.

Acetylenentwickler mit offenem, unter Wasser mündendem Carbideinwurfrohr. Nach J. B. Michiels (D. R. P. Nr. 149 507) ist das Einwurfsrohr *i* (Fig. 54) hier, was bereits bekannt

Fig. 53.

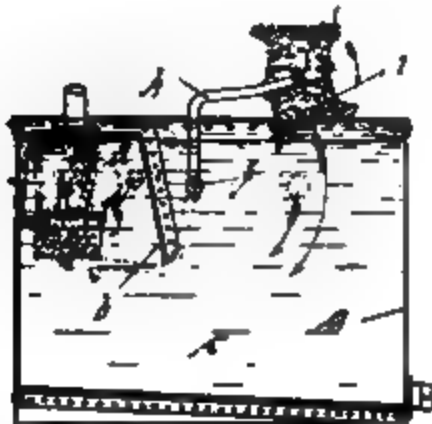


Fig. 54.

ist, mit dem Deckel *c* drehbar. Der untere Theil des Entwicklers ist durch Scheidewände *g* in vier Kammern eingetheilt, deren jede einen niederklappbaren Rost *k* besitzt. Jede Kammer kann unabhängig von der anderen mit Carbid beschickt und von ihrem schlammigen Inhalte befreit werden, ohne dass man den Betrieb des Ganzen zu unterbrechen braucht.

Acetylenentwickler mit von dem Gasbehälter geregelter Carbidzufuhr. Nach J. W. Weeks (D. R. P. Nr. 151 819) soll die Glocke bei ihrem Sinken auch in der Mittenstellung eine Carbidzufuhr veranlassen, und zwar nur in solchen Mengen, als dem jeweiligen Herabgange der Glocke entspricht.

Carbidzuführung an Acetylenentwickler von D. Daniel (D. R. P. Nr. 148888), — J. Suckert (D. R. P. Nr. 147143), — Klemm & Nowak (D. R. P. Nr. 147319).

Carbidzuführungsvorrichtung für Acetylenentwickler. Nach Martin & Cp. (D. R. P. Nr. 152781) hängen die Carbidbehälter f' , f'' , f''' (Fig. 55) auf der Schiene e . Die sinkende Glocke B verstellt den Hebel $b c d$ so, dass je ein Carbidbehälter freigegeben wird und mit seinem Boden an die Rolle h stösst. Das Carbid fällt nun in den Entwickler A .

Acetylentischlampe. Nach J. Suckert (D. R. P. Nr. 145240 u. 145241) steht der Carbidbehälter 2 (Fig. 56) mit dem Wasserbehälter 1 lediglich durch die Carbideinfallöffnung in Verbindung. Um zu verhin-

Fig. 55.

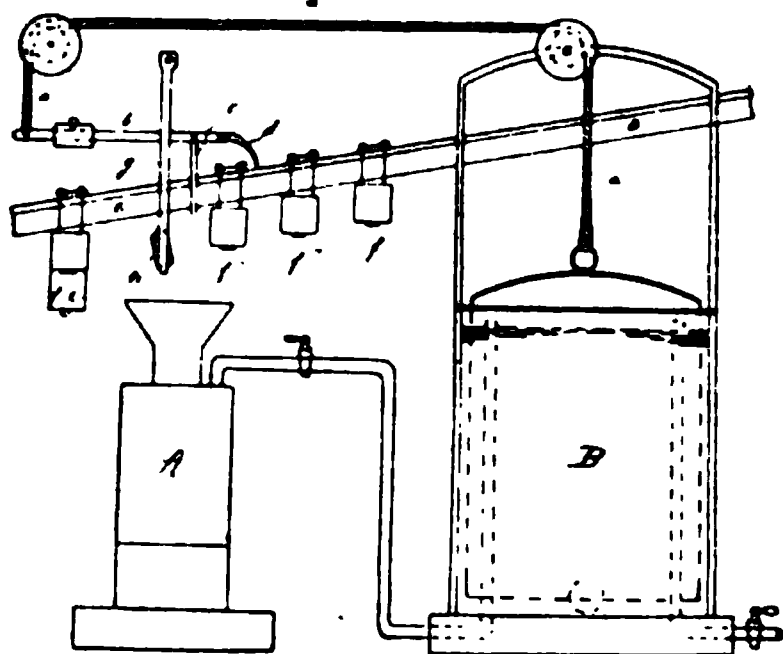
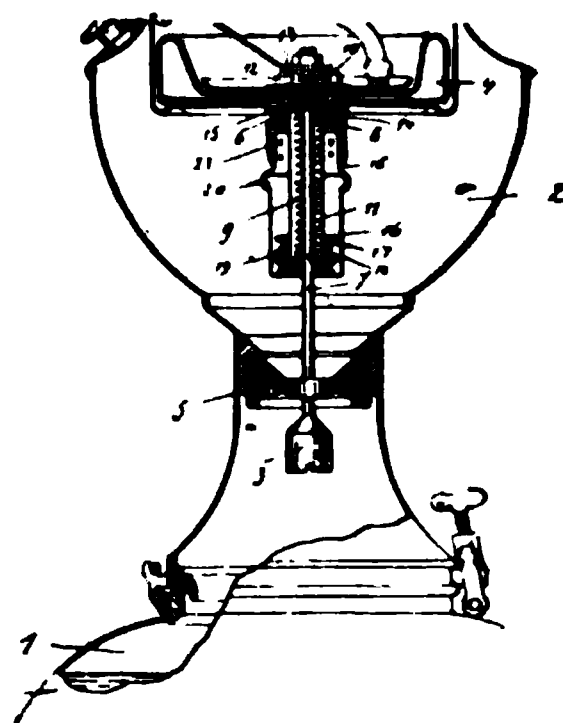


Fig. 56.



dern, dass beim Umfallen der Lampe Wasser zum Carbid tritt, wird der an einer Membran 4 sitzende Carbidkolben 3 in derjenigen Stellung gesperrt, in welcher er die Einfallöffnung abschliesst. Dies geschieht dadurch, dass eine in einem Ringe 17 der Kolbenstange 7 liegende Kugel 19 in die Nuth 20 des feststehenden Stangengehäuses 16 tritt. Erst wenn die Lampe ihre ordnungsmässige Lage wieder einnimmt, fällt die Kugel aus der Nuth, wodurch die Sperrung aufgehoben wird.

Acetylenlampe. Nach L. Mathieu (D. R. P. Nr. 149147) ist der Wasserbehälter als Lampenschirm ausgebildet.

Acetylenlaterne für Strassenbeleuchtung. Nach E. v. Szalay (D. R. P. Nr. 146230) befindet sich der Carbidvertheiler d (Fig. 57) im Laternenständer a oberhalb der Strassenfläche, der Gaserzeuger, der Gassammler g und der Schlammfänger k unter der Strassenfläche. Dies hat den Zweck, das Einfrieren des Wassers zu verhüten, ein bequemes Beschicken, ein leichtes Instandhalten der Laterne und ein rasches Entfernen des Schlammes zu ermöglichen.

Acetylen-Strassenlaterne. Nach Ch. Hennings (D. R. P. Nr. 150804) sind der Gaserzeuger, der Gassammler und der Reiniger in

der Tragsäule der Laterne untergebracht. Das Einfallen des Carbids wird durch einen federnden Schieber geregelt, dessen unteres Ende von der an der Gasglocke befestigten Stange bewegt wird.

Fig. 57.

Tragbarer Acetylenentwickler von J. Kuljis (D. R. P. Nr. 154 745).

Zur Herstellung eines sowohl zu Glühlicht, wie zu offenen Flammen verwendbaren Gasgemisches wird nach E. Schneider (D. R. P. Nr. 150 665) Acetylen zunächst mit Luft verdünnt, indem etwa 90 bis 40 Vol. Acetylen mit 10 bis 60 Vol. Luft vermischt werden. Hierauf wird das Gemisch mit 50 bis 500 g brennbarer Kohlenwasserstoffdämpfe auf 1 cbm angereichert. Durch die Beimischung des Acetylens wird nicht nur die Leuchtkraft des Luftgases erhöht, sondern es soll durch sie auch die Abscheidung von Benzol u. dgl. bei längeren Leitungen verhindert werden.

Acetylenreinigung. Nach G. Kerpeler (J. Gasbel. 1904, 460) tränkt man schwarzes Filtrirpapier von Schleicher & Schüll mit einer Quecksilberchloridlösung und lässt es trocknen. Vor dem Gebrauch wird es mit etwa 10proc. Salzsäure angefeuchtet und in den Acetylenstrom, am besten über einen offenen, nicht entzündeten Brenner gehalten. Enthält das Acetylen Phosphor und Schwefelverbindungen oder Siliciumwasserstoff, so erscheint nach Kurzem ein weisser Beschlag auf dem Papier. Ist das Acetylen rein, so bleibt das Reagenzpapier vollkommen unverändert. — Vor Verwendung von Hypochloritmassen zur Acetylenreinigung ist zu warnen, da leicht Explosionen vorkommen.

Beleuchtung.

Herstellung von mit Borsäurelösung und Fettstoffen getränkten Dochten. Nach A. W. Ewest (D. R. P. Nr. 151 170) wird ein mit Borsäure und Fettstoff getränkter Dochkern in solcher Weise mit einem oder mehreren nur mit Borsäure getränkten Baumwollfäden schraubenförmig umwickelt, dass die einzelnen Schraubengänge sich untereinander nicht berühren.

Schwer verbrennliche Dochte werden nach R. Esché (D. R. P. Nr. 148 177 u. 151 293) mit Wasserglas behandelt, schliesslich mit Ammoniumnitrat getränkt.

Unverbrennbarer Docht für Heizung, Beleuchtung u. dgl. von W. Bunte (D. R. P. Nr. 153 448) besteht entweder in seiner ganzen Ausdehnung oder nur an der Brennstelle aus einer Mischung von

Kieselguhr und Thon (Caolin). Er wird hergestellt aus einem Gemisch von Chlormagnesium als Bindemittel und den anderen Bestandtheilen.

Zur Herstellung von Zündpillen nach A. Martini (D. R. P. Nr. 149 592) wird das durch Entziehen der leichter löslichen Bestandtheile des Meerschaums mittels Säuren u. s. f. erhaltene Meerschaumskelett in noch feuchtem Zustand mit Platinlösung getränkt. Oder man führt zunächst in das nicht vollständig getrocknete Meerschaumskelett ein wasserlösliches Salz, wie Thoriumnitrat, als Stützmaterial für das feine Skelett ein, welches nach beendeter Reduction des gleichzeitig zuzusetzenden Platinsalzes wieder entfernt wird. — Zündpillen von A. Rosenberg (D. R. P. Nr. 144 624).

Herstellung von Glühkörpern. Nach T. Terrel (D. R. P. Nr. 145 581 u. 146 095) wird die nasse Ueberführung der Leuchtsalze in ihre Hydroxyde durch Aetzalkalien benutzt, um durch Tränken der Faser mit concentrirten Leuchtsalzlösungen (entsprechende 30 bis 48 Proc. Leuchtoxydgehalt der getrockneten Faser) den Glühkörper zum Zweck der Erhöhung seiner Elasticität und Festigkeit aus einer beträchtlicheren als der üblichen Oxydmenge zu bilden.

Glühkörper. Nach R. D'Heureuse (D. R. P. Nr. 145 580) wird zur Erhöhung der Leuchtkraft und Widerstandsfähigkeit des Glühkörpers derselbe aus rechtwinklig gekreuzten Fasersystemen hergestellt. — Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 148 621) verlaufen die Kreuzungen der Fasersysteme entweder schiefwinklig oder theils recht- und theils schiefwinklig zu einander.

Glühkörper. Um dem Glühkörper grosse Leuchtkraft und dauernde Formhaltung zu geben, wird er nach J. Janz (D. R. P. Nr. 150 311) aus einem Gewirke hergestellt, bei welchem Lang- und Kurzmaschenreihen abwechseln. Um dem Kopf des Glühstrumpfes eine grössere Haltbarkeit zu verleihen, wird derselbe entweder in Kurzmaschenreihen gearbeitet oder aus breiten Maschenreihen zusammengesetzt, deren Maschen von Reihe zu Reihe kürzer werden.

Herstellung von Glühkörpern aus Asbest. Nach S. Saubermann (D. R. P. Nr. 150 065) werden bestimmte Mengen von Asbest und Baumwolle gesondert gewolft, sodann wird zwischen zwei Lagen eines solchen Baumwollpelzes ein durch Krempeln gewonnener Asbestpelz gelegt oder gut gewolfter Asbest eingestreut und die tafelförmige Masse in den Vorspinnkrempel eingeführt, zum Zweck, ein Vorgarn von grosser Feinheit und aus einem innigen Gemenge parallel gelagerter Asbest und Baumwollfaser bestehend zu erhalten, das, in üblicher Weise versponnen, zur Herstellung von Glühkörpern dient.

Zur Herstellung des Glühstrumpfs wird nach C. Weiblen (D. R. P. Nr. 151 908) Holzcellulose in gestrickter oder auf andere Weise hergestellter Form verwendet.

Formen und Härten von Glühstrümpfen. Nach J. Janz (D. R. P. Nr. 151 331) dreht sich der aufgehängte Glühkörper, während zwischen ihm und dem Brenner durch Verschiebung des Glühkörpers

oder des Brenners oder beider Theile eine Lagenänderung in senkrechter Richtung vorgenommen wird. Oder der Brenner dreht sich ebenfalls, in gleichem oder in entgegengesetztem Sinne wie der Glühkörper. Bei der zur Ausführung des Verfahrens dienenden Vorrichtung wird eine Anzahl nebeneinander aufgehängter Strümpfe unter Vermittelung eines Drehwerks von einer Antriebswelle in Umdrehung versetzt und nach dem Abbrennen von einer Anzahl Pressgasbrenner, welche unter Vermittelung eines Hebelwerkes von einer zweiten Betriebswelle auf- und abwärts bewegt werden, fertig gebrannt. Bei der Einrichtung zum Heben und Senken der Pressgasbrenner ist der senkrecht verschiebbare Tragrahmen der Pressgasbrenner mittels Kettengetriebes an einer durch Handkurbel drehbaren und durch Sperrvorrichtungen feststellbaren Welle aufgehängt, um die Pressgasbrenner mit Rücksicht auf verschiedene Strumpflängen in beliebiger Höhenlage einstellen und zwecks Freilegens der Strümpfe senken zu können. Um ferner neue Strümpfe aufhängen und abgebrannte leicht wieder abnehmen zu können, sind auf der Antriebswelle Excenter-scheiben mit Radialschnitten angeordnet, in welche der Tragrahmen und der Pressgasbrenner vor und nach dem Abbrennen herabgelassen werden kann.

Schlauchgewirke für Glühstrümpfe mit Zonen von verschiedener Maschenstellung nach R. Langhans (D. R. P. Nr. 148 405). Bei Glühkörpern, welche aus einem oberen, kegel- oder walzenförmigen Theil und einem unteren, erweiterten Führungstheil bestehen, ist die letzterem Theil entsprechende Zone des Gewirkes mit gedrängterer Maschenstellung hergestellt als der übrige Theil. Hierdurch soll eine möglichst gleichmässige Vertheilung der Spannung beim Vorformen des Gewirkes erzielt werden.

Formen von Glühstrümpfen. Nach R. Hundhausen (D. R. P. Nr. 150 494) wird ein hohler, elastischer Druckkörper von entsprechender Gestalt in den zum Abbrennen vorbereiteten Glühstrumpf eingeführt, dessen Gewirke er nach seinem Aufblasen ausdehnt und in die gewünschte Form bringt. Daneben kann gleichzeitig eine Trocknung des Strumpfes erfolgen.

Herstellung des Glühkörperkopfes. A. H. Chenier (D. R. P. Nr. 147 761) schneidet aus dem Glühstrumpf am oberen Theil links und rechts ein rechteckiges Randstück ab, so dass zwei Lappen von nahezu der Breite des flachen Strumpfes stehen bleiben. Dann werden Asbestfäden von beliebigem Durchmesser, nachdem sie auf den flachen Glühkörper auf beiden Aussenseiten in Höhe des Ausschnitt-anfanges angelegt sind, so gehalten, dass die Lappen über sie hinweg nach aussen umgeklappt werden können. Nunmehr werden die Asbestfäden durch Knoten verbunden, alsdann wird ein Fixir- oder Klebmittel, wie Leim oder Collodium, mit oder ohne Anwendung von Erdnitraten oder Kieselsäure unter Anwendung eines Pressbausches aufgetragen, um den beiden übereinander liegenden Theilen die erforderliche Adhäsion zu verleihen. Man kann nun die Asbestfäden zusammenziehen, den Glüh-

körper umkehren und mittels des Aufhängefadens an seinem Träger zwecks Veraschens befestigen.

Abbrennen von Glühkörpern. Nach H. Wolf und H. Mittmann (D. R. P. Nr. 150 064) wird die zum Abbrennen dienende Gebläseflamme durch brennbare Dämpfe gespeist und mittels geeigneter Hähne absatzweise erzeugt.

Fertigmachen von Glühstrümpfen nach der Imprägnierung, besonders für selbstthätige Maschinen. Nach J. T. Robin (D. R. P. Nr. 151 537) wird der Strumpf während des Abbrennens durch ein Gewicht gestreckt, welches am unteren Ende des Strumpfes befestigt ist. Zweckmässig wird hierzu ein Ring verwendet, welcher nicht nur ein Einschrumpfen in der Längsrichtung, sondern auch in der Querrichtung verhindert. Zur Aufnahme des Ringes wird das untere Ende des Strumpfes umgekrempelt.

Vorrichtung zum Beschneiden von Glühstrümpfen von J. T. Robin (D. R. P. Nr. 147 096 u. 151 640).

Glühstrumpfhalter für Vorrichtungen zum Abbrennen von Glühstrümpfen von J. T. Robin (D. R. P. Nr. 150 979).

Vorrichtung zum Falten des Kopfes von Glühstrümpfen der Deutschen Gasglühlicht-Actiengesellschaft (D. R. P. Nr. 150 529).

Glühstrumpfhalter von Heimschutz (D. R. P. Nr. 149 092). Der Fuss des Halters besitzt zwei oder mehr federnde Lappen. Durch Aufbiegen dieser Lappen kann die Stärke des Stiftes der Weite des Einsteckloches des Brenners angepasst werden.

Vorrichtung zum Veraschen, Formen und Härten von Glühstrümpfen der Welsbach incandescent gas light company limited (D. R. P. Nr. 146 169). Bei den Vorrichtungen zum Veraschen, Formen und Härten von Glühstrümpfen wird eine Reihe von an einer gemeinsamen Tragleiste befestigten Glühstrümpfen zwischen zwei übereinander angeordneten Brennerreihen auf- und abbewegt. Der die Gaszufuhr zu den beiden Brennerreihen innerhalb der gemeinsamen Gaszuleitung regelnde Dreiweghahn wird von einer zum Auf- und Abbewegen der Glühstrumpftragleiste dienenden Daumenwelle aus, deren Drehrichtung unter Vermittelung einer Reibungskuppelung leicht von Hand geändert werden kann, derart gesteuert, dass in der höchsten Stellung der Tragleiste die Veraschbrenner in der tiefsten und die Ausglühbrenner mit der Gaszuleitung verbunden werden.

Vorrichtung zum Abbrennen von Glühstrümpfen für abwärts brennende Lampen. Nach G. Mücke (D. R. P. Nr. 149 535) wird der aus der Gasleitung kommende entzündete Gasstrom zwangsläufig durch die abzubrennenden, am Saume aufgehängten Glühstrümpfe hindurchgesaugt.

Verfahren zur Brauchbarmachung fehlerhafter Gas-Glühkörper. Nach J. Werthen (D. R. P. Nr. 149 057) wird auf die Fehlstellen an collodionirten Glühkörpern ein aus Edelerdoxyden

und Collodiumlösung bestehender Brei aufgetragen. (Vgl. J. Gasbel. 1904, 987.)

Leuchtsalze und Beleuchtungskörper bespricht H. Bunte (J. Gasbel. 1904, 1011). Bekanntlich sind die Thor- und Cersalze bisher die einzigen lohnenden Erzeugnisse der mit der Glühlicht-Industrie rasch empor gewachsenen Industrie der Edelerden. Als Rohstoff für die Darstellung dieser Salze dient der Monacitsand, der auf den Goldfeldern von Brasilien und Carolina in ungeheueren Mengen gefunden wird. Leider enthalten diese Sande kaum 4 bis 5 Proc. Thor, das die Hauptmasse (99 Proc.) der Glühkörper ausmacht, während das Cer in viel reichlicherer Menge, bis zu 50 Proc., darin vorkommt. Es bleibt demnach ein grosser Ueberschuss an Salzen der Cergruppe, welche bisher vergeblich auf lohnende technische Verwendung harren. In Deutschland werden jährlich etwa 100 Millionen Glühkörper (entsprechend etwa 100 000 k Leuchtsalze aus 25 000 t Monacitsand) erzeugt, von denen ein grosser Theil ins Ausland versandt wird. — Neuere Versuche bestätigen eine selective Strahlung der Glühkörpermasse; sie strahlt als gefärbter Körper in Folge der ihr von der Flamme ertheilten hohen Temperatur, wobei die katalytische Wirkung der Masse für die Strahlung ohne Belang ist. Bunte hat früher der chemischen Betheiligung der Masse an den Verbrennungsvorgängen, d. h. ihrer katalytischen Wirkung, einen wesentlichen Einfluss auf das Strahlungsvermögen zugeschrieben; er ist jetzt von dieser Ansicht zurückgekommen. Nach dem augenblicklichen Stande der Untersuchungen dürfte die Frage nach der Ursache der bei der Auermasse vorhandenen hohen Lichtwirkung dahin zu beantworten sein, dass das Thoroxyd nur als Träger für die Ceroxydtheilchen, diese letzteren als Lichtgeber (Strahler) anzusehen sind. Das Ceroxyd erhält seine hohe Temperatur in der Flamme in Folge seiner Vertheilung und seiner geringen Menge, und seine Lichtwirkung ist im Wesentlichen eine Folge der selectiven Strahlung.

Fig. 58.

Spiritusglühlichtbrenner. Nach P. Baumert (D. R. P. Nr. 151 343) ist die über das Dochtrohr *a* (Fig. 58) hochgeführte und nach oben sich verengende Brennerkappe *b* oberhalb der Lufteintrittsöffnungen *c* des Brennerkorbes geschlossen und der Glühkörper ist in die Brennerkappe eingesetzt, so dass die Flamme nach oben direct in den Glühkörper *f* eingeführt und mit dem letzteren in innige Berührung gebracht wird.

Spiritusglühlicht. Nach J. Delamotte (D. R. P. Nr. 151 122) ist das Mischrohr von dem Vergaser *A* (Fig. 59 S. 96) getrennt und in der Höhe des Vergaserobertheils mit kleinen Löchern versehen, durch welche das Dampf- und Luftgemisch ausströmt, um Stichflammen zu bilden,

welche den Vergaserobertheil kräftig erhitzen. Der Vergaseruntertheil wird durch die durch den freien Raum zwischen Vergaser und Mischrohr hindurchströmende Verbrennungsluft kühl erhalten.

Fig. 59.

Spiritusglühlichtbrenner ohne Brandscheibe von Schuster & Baer (D. R. P. Nr. 142 854 u. 149 806). — Spiritusglühlichtbrenner von K. Zehnpfund (D. R. P. Nr. 145 571), — J. Meyer (D. R. P. Nr. 148 176), — Verdier (D. R. P. Nr. 144 526), — F. H. Aschner (D. R. P. Nr. 151 536), — C. E. Baron (D. R. P. Nr. 149 087), — E. Henniges (D. R. P. Nr. 149 537), — G. Heurteaux (D. R. P. Nr. 149 957), — J. Meyer (D. R. P. Nr. 154 480), — E. Michel (D. R. P. Nr. 154 644). — Verkehrt brennende Glühlichtdampflampe von A. Farkas (D. R. P. Nr. 144 804).

Erdölglühlichtbrenner von A. Schapiro (D. R. P. Nr. 146 407 u. 149 283). Wird durch das mit Verzahnung c^1 (Fig. 60) versehene Rohr c das innere bewegliche Dochtrohr d herniederbewegt, so wird der Docht m an der Innenseite freigelegt, und es kann die Anzündung der Lampe erfolgen. Dabei bewegt sich nun, wie schon früher bekannt war, auch die Brandscheibe k mit dem Dochtrohr d abwärts. Diese Bewegung dauert an, bis ein beträchtlicher Theil der Innendochtseite o des Dochtes m freigelegt ist. Wird nun in dieser Stellung die Lampe warm, so ist es möglich, die Heizwirkung bez. Lichtwirkung noch zu vermehren, wenn man die Grösse der freibrennenden Dochtfläche o vermehrt und gleichzeitig den Querschnitt bei a zwischen Kappe a^1 und Brandscheibe k vergrössert. Dies geschieht, wenn man durch weiteres Niederbewegen des inneren Dochtrohres c einen grösseren

Fig. 60.

Fig. 61.

Theil von o freilegt, zwangsläufig, denn dabei stösst d auf den Hebel h des doppelarmigen Hebels h/h^1 , und Arm h^1 bewegt mittels des Stiftes t die Brandscheibe nach oben, so dass sich der Querschnitt bei a vergrössert.

Blaubrenner mit feststehendem Docht und innerer Dochtbrennfläche von Hurwitz & Cp. (D. R. P. Nr. 153 789) ist gekennzeichnet durch eine umgekehrt glocken- oder kegelförmige, oben offene Brandscheibe r (Fig. 61) mit Löchern p^2 in dem conischen Mantel.

Der untere Scheibentheil p wirkt als Drossel-, der obere Theil als Spreizscheibe, und die Löcher im Mantel verhindern das Zusammenschlagen der Flamme oberhalb der Brandscheibe.

Petroleumglühlichtbrenner von J. Swoboda (D. R. P. Nr. 151 121 u. 152 707), — D. J. Serbanesco (D. R. P. Nr. 152 734), — A. Poeffel (D. R. P. Nr. 147 462), — J. Grunsfeld (D. R. P. Nr. 148 920), — L. Fellberg (D. R. P. Nr. 150 224), — American Electrical Novelty (D. R. P. Nr. 153 347), — G. Popescu (D. R. P. Nr. 149 282), — Washington-Licht-Gesellschaft (D. R. P. Nr. 152 855), — B. Grill (D. R. P. Nr. 153 605), — W. S. Proskey (D. R. P. Nr. 153 573), — J. Pelous (D. R. P. Nr. 154 645).

Gaszünder mit Zündpille von P. Sachsenberg (D. R. P. Nr. 148 497). — Elektrischer Gaszünder von J. Rothstein (D. R. P. Nr. 146 748), — Z. Lauridsen (D. R. P. Nr. 152 335), — J. Ebert (D. R. P. Nr. 154 165), — A. L. Lind (D. R. P. Nr. 150 063).

Elektrischer Gasfernzünder von H. Bergner (D. R. P. Nr. 147 077 u. 148 499), — Multiplex (D. R. P. Nr. 152 854), — R. Baer (D. R. P. Nr. 146 452), — J. Keith (D. R. P. Nr. 151 294).

Zünd- und Löschvorrichtung für Gaslampen, welche durch vorübergehende Gasdruckerhöhung oder -Verminderung betrieben wird, von Goliash & Cp. (D. R. P. Nr. 147 838), — G. Meyer (D. R. P. Nr. 148 498), — E. Wieser (D. R. P. Nr. 152 135), — O. Rohde (D. R. P. Nr. 151 953), — F. Kuchler (D. R. P. Nr. 152 134), — E. Worringen (D. R. P. Nr. 147 856 u. 152 599), — Bernstein Comp. (D. R. P. Nr. 149 633), — A. Friedrichs (D. R. P. Nr. 145 578), — J. Goetz (D. R. P. Nr. 145 348), — E. A. P. Thiem (D. R. P. Nr. 147 075).

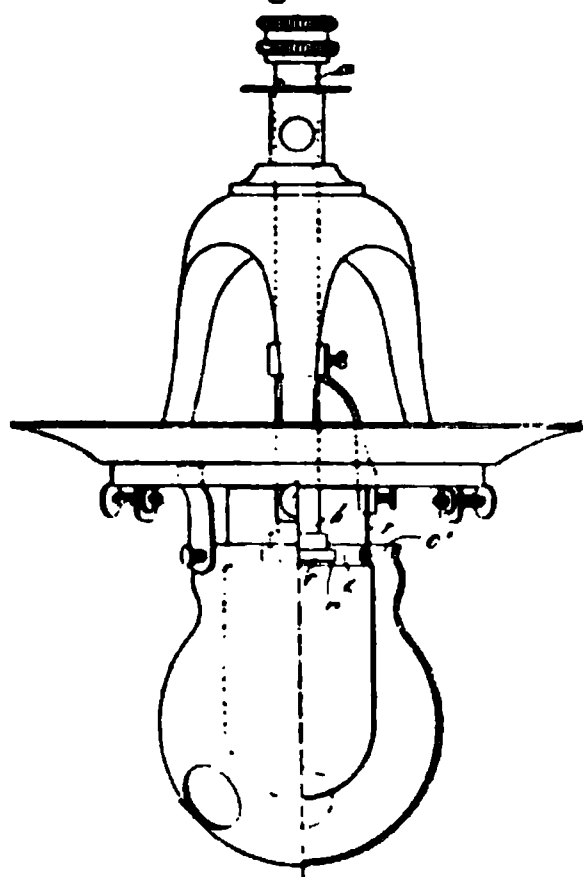
Gasglühlichtbrenner von W. Sieverts (D. R. P. Nr. 147 159), — W. Joetze (D. R. P. Nr. 147 387).

Stoßfangvorrichtung für Gasglühlichtbrenner von H. Teichmann (D. R. P. Nr. 145 803), — Scott-Snell (D. R. P. Nr. 146 194), — M. Küster (D. R. P. Nr. 150 875).

Brenner für nach unten brennendes Glühlicht. Nach Ehrich & Graetz (D. R. P. Nr. 152 273) befinden sich die Brennermündung *n* (Fig. 62) und die Mündung des Strumpfes etwa in gleicher Höhe, und ausserdem befindet sich das Schutzglas, welches um den Strumpf angeordnet ist, mit seiner Mündung ebenfalls etwa in Höhe dieser beiden Mündungen oder ist unterhalb derselben angeordnet. Durch die Einschnürung des Ausflussringes *o* der Glockenmündung wird eine Drosselung der austretenden Verbrennungsgase bewirkt.

Nach abwärts brennende Gasglühlichtlampe von Ahrendt & Cp. (D. R. P. Nr. 150 715), — der Gesellschaft für hängendes Gasglüh-

Fig. 62.



licht (D. R. P. Nr. 147 192 u. 147 274), — F. Neubauer (D. R. P. Nr. 150 066), — A. Farkas (D. R. P. Nr. 149 574).

Gasglühlichtlampe, bei welcher die dem Brenner zugeführte Mischluft vorgewärmt wird. Nach A. Baehner (D. R. P. Nr. 147 191) wird sowohl die dem Mischrohr des Brenners zugeführte Luft als auch die äussere Verbrennungsluft durch die im Cylinder befindlichen Löcher *f* (Fig. 63) angesaugt, da die Kapsel *b* im Verein mit dem Cylinder die Innentheile, also Mischkammer, Düse und sonstige Theile des Brenners

Fig. 63.



Fig. 64.

nach aussen abschliesst. Die zuströmende Luft wird auf ihrem Wege zu den Oeffnungen im Mischrohr vorgewärmt und dadurch die Nutzleistung der Flamme selbst erhöht.

Gasglühlichtlampe mit Luftvorwärmung von Duffek (D. R. P. Nr. 150 525).

Gasglühlichtbrenner mit mehrfacher Luftzufuhr. Nach L. Denayrouze (D. R. P. Nr. 153 368) wird der in den mittleren Theil *O* (Fig. 64) des Bunsenbrenners eingeleitete Luftstrom in der bei entsprechenden Brennern ohne Luftzuführung durch den Kopf bekannten Weise in einer das Mischrohr *F* um-

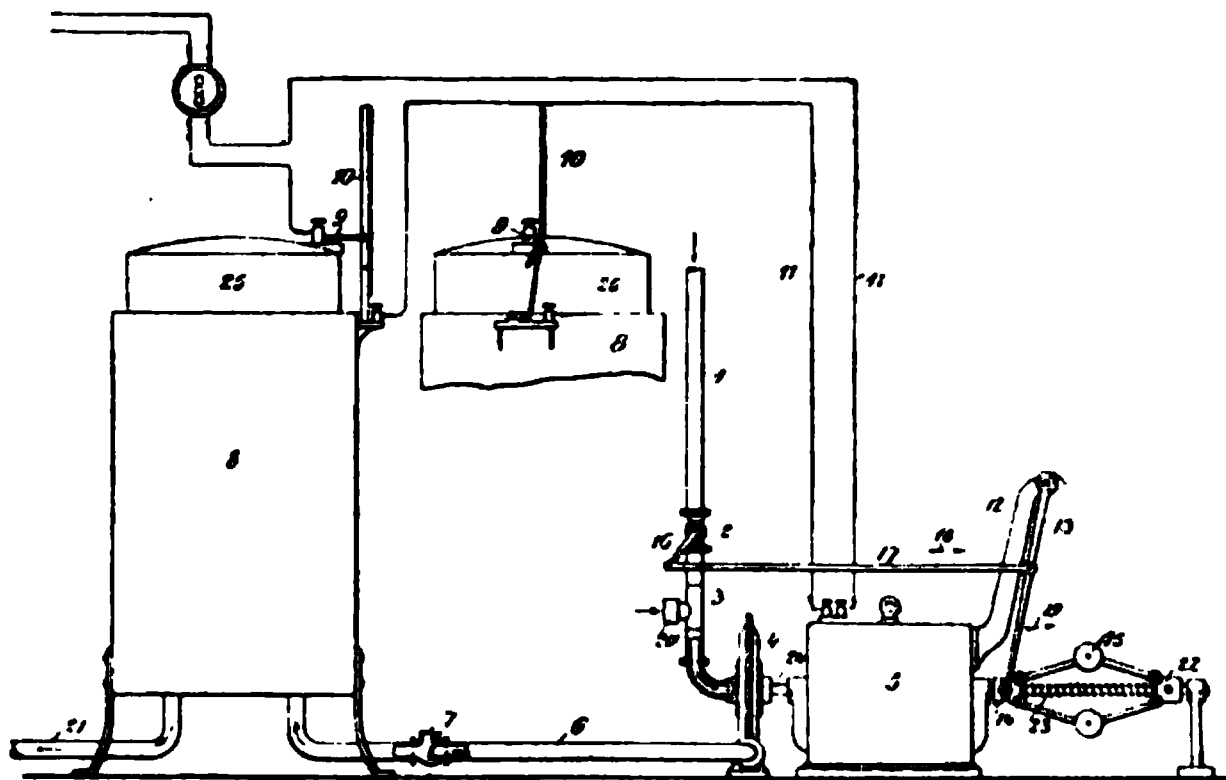
schliessenden Hülse *A* vorgewärmt und am Grunde des zweckmässig überhöhten Brennkopfes *C* eingeführt.

Gasglühlichtbrenner. Nach A. Bordier (D. R. P. Nr. 153 369) wird zur Erzielung eines hohen Luftgehaltes des Gases und einer innigen Durchmischung von Gas und Luft das Gas mittels mehrerer einander entgegengerichteter Düsen in ein nach oben sich verengendes Mischrohr eingeführt, welches von einem Mantel umgeben wird, der zusammen mit dem Mischrohr in den Brennerkopf einmündet und dem Gasgemisch weitere Luft zuführt.

Herstellung eines unter Druck stehenden Gasluftgemisches für Beleuchtungszwecke. Nach Act.-Ges. für Selas-Beleuchtung (D. R. P. Nr. 151 791) wird das Gasluftgemisch mittels einer injectorartig wirkenden Mischvorrichtung *3* (Fig. 65) unter der Einwirkung des Druckes des aus der Gaszuleitung *1* zugeführten Gases hergestellt und in einen druckfreien oder nahezu druckfreien Raum geführt, aus welchem das Gasluftgemisch durch die Schöpfvorrichtung *4* in den Drucksammelbehälter *8* gefördert wird. Der Gaszufluss zum Injector *3* wird durch ein abhängig vom Betriebe der Schöpfvorrichtung *4* bewegtes Hebelgestänge *13, 16, 17* an- und abgestellt, welches mit einem vom Motor *5* der Schöpfvorrichtung angetriebenen Regler *15* gekuppelt ist. Dadurch wird bewirkt, dass

einerseits der Gaszufluss zum Injector 3 erst dann freigegeben wird, wenn die Schöpfvorrichtung 4 eine Umlaufgeschwindigkeit erreicht hat, welche ausreicht, ein in die Leitung zum Sammelbehälter 8 eingeschaltetes Rückschlagventil 7 zu öffnen, und dass andererseits bei regel-

Fig. 65.



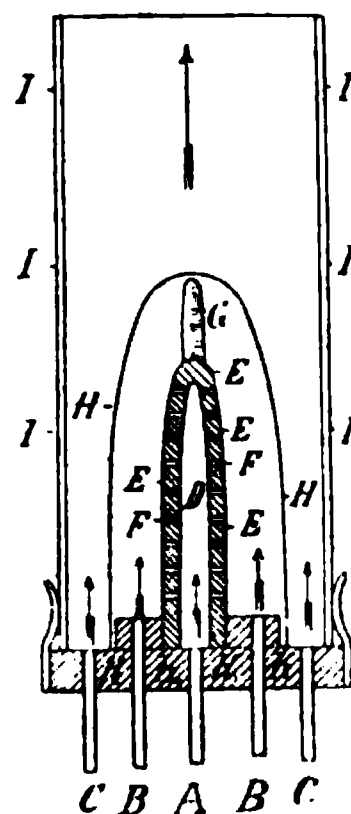
mässigem Betriebe von der Mischvorrichtung 3 unter dem Drucke der Gaszuleitung ebenso viel Gasluftgemisch erzeugt als durch die Schöpfvorrichtung 4 gefördert wird. — Weitere Angaben derselben (D. R. P. Nr. 153 572 u. 153 603).

Presslufterzeugung für Gasglühlichtbrenner von C. Scott-Snell (D. R. P. Nr. 149 088). — Glühlichtbrenner mit Sauerstoffzufuhr von K. König (D. R. P. Nr. 142 941).

Verfahren zur Erhöhung der Leuchtkraft von Gasglühlicht. Nach R. Pictet (D. R. P. Nr. 151 592) wird in das Innere des Glühkörpers *E* (Fig. 66) ein brennbares Gas und an die äussere Fläche des Glühkörpers industrieller Sauerstoff geleitet, zum Zwecke, eine hohe, auf den Glühkörper möglichst beschränkte Erhitzung zu bewirken. Bei Verwendung von zwei concentrischen Glühkörpern wird das brennbare Gas in das Innere des inneren Glühkörpers geleitet, während in den Zwischenraum zwischen dem inneren und äusseren Glühkörper *E*, *H* industrieller Sauerstoff eingeführt wird.

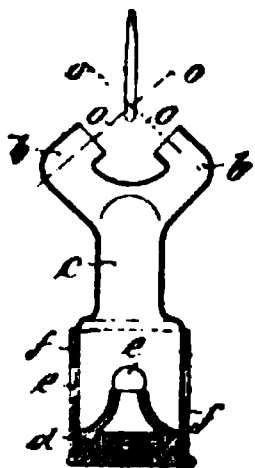
Keithlicht. Nach A. Fröhlich (J. Gasbel. 1904, 437) wird beim Gasglühlicht von Keith der Gasdruck auf 200 mm erhöht und dadurch eine doppelt so grosse Lichtausbeute erzielt als beim gewöhnlichen Glühlicht.

Fig. 66.



Zur Erzeugung stetiger steifer Flammen mit stickstoffreichen Generator-, Halbwasser- und ähnlichen Gasen werden nach

Fig. 67.



F. Bauke und C. Fuchs (D. R. P. Nr. 152 733 u. 152 735) die Gase mit einer geeigneten Luftzumischung in Brennern verbrannt, deren Brennermündungen *b* (Fig. 67) paarweise gegeneinander gerichtet oder zu zwei concentrischen, sich gegenüber stehenden Ringspalten ausgebildet sind.

Zur Erzeugung von Wasserstoff-Glühlicht werden nach R. Mewes (D. R. P. Nr. 154 200) Wasserstoff einerseits und Sauerstoff andererseits aus schräg oder in gerader Linie gegeneinander gerichteten Leitungen unter Druck gegeneinander geführt, die sich bildende Flamme wird auf die äussere oder innere Oberfläche eines massiven oder hohlen Leuchtkörpers aus geeigneten Stoffen geleitet.

Acetylenlaterne von H. Riemann (D. R. P. Nr. 151 873). — Acetylenbrenner nach Haag & Humblot (D. R. P. Nr. 149 601). — Zündbrenner für Acetylenbrenner. — Acetylenfackel von A. Johnson (D. R. P. Nr. 152 221).

Kosten der Acetylenbeleuchtung. R. Barth (J. Gasbel. 1904, 8 u. 142) widerlegt die günstigen Berechnungen von Kautny. 1 cbm Acetylen mit 1,25 Mk. gerechnet, kosten 100 Kerzenstunden 7,5 Pfg.

Versuche über indirecte Beleuchtung von Schul- und Lehrsälen ergaben nach E. Schilling (J. Gasbel. 1904, 709), dass die rein zerstreute Beleuchtung das Ideal der Beleuchtung von Schul- und Hörsälen darstellt, insofern jede Blendung und jede Schattenbildung vermieden ist.

Luftverbrauch in Gasglühlichtbrennern. Winkler (J. Gasbel. 1904, 771) verwendet zur Beurtheilung des Luftverbrauchs eine Vorrichtung von Rubens und findet, dass die höchste Leuchtkraft erzielt wird, wenn das Verhältniss von Luft zu Gas unter dem Glühkörper ungefähr 5,3:1 beträgt. Steigt das Verhältniss bis 6:1, so ist die Leuchtkraft des betr. Brenners stets minderwerthig. (Die Luftmenge muss sich doch nach der Zusammensetzung des Gases richten. Uebrigens ist das Luftverhältniss am einfachsten und sichersten durch Gasanalyse festzustellen, wie Verf. schon längst gezeigt hat; vgl. J. 1883, 1230; 1894, 114. F.)

Abhängigkeit der Leuchtkraft des Gasglühlichts vom Heizwerth des Gases. E. St. Claire Deville hat der ersten Versammlung der Internationalen Lichtmesscommission in Zürich 1903 einen umfassenden Bericht vorgelegt, der im J. Gasbel. 1904, 21 abgedruckt ist. Versuche ergaben, dass die theoretische Verbrennungstemperatur der Gase thatsächlich für die Fälle der gewöhnlichen Praxis nicht in Betracht kommt, und dass also der Heizwerth eines Gases in erster Linie dessen Werth zur Glühlichterzeugung bestimmt. Es ist daher

nicht nöthig, internationale Vorschriften zur Photometrie von Gasen im Glühlichtbrenner zu vereinbaren; dagegen wird die Photometrie der Strümpfe in Zukunft nur dann einen Zweck haben, wenn sie nach übereinstimmenden Vorschriften ausgeführt wird, so dass die Zahlen der verschiedenen Länder miteinander vergleichbar sind. — Analysen des von verschiedenen Kohlen erhaltenen Gases am Anfang und gegen Ende der Entgasung ergaben :

		Kohle m	Kohle j		Kohle e		Kohle n	Kohle o		Kohle k		Kohle a	
		Mittel	Anfang der Charge	Ende der Charge	Anfang der Charge	Ende der Charge	Mittel	Anfang der Charge	Ende der Charge	Anfang der Charge	Ende der Charge	Anfang der Charge	Ende der Charge
Leuchtkraft (Verbrauch pro Carcel, 10° u. 760 mm)		117,2	74,6	194,7	65,3	179,5	121,6	72,3	269,5	67,4	159,2	67,3	181,7
Volumetrische Zusammensetzung	Benzoldampf	0,93	1,44	0,82	1,48	0,80	0,98	1,62	0,65	1,74	0,90	1,55	0,74
	Propylen	0,60	3,00	0,00	4,00	0,00	0,40	3,00	0,00	3,27	0,00	4,32	0,00
	Aethylen	1,88	3,97	0,65	4,83	0,92	1,59	3,89	0,37	4,00	1,00	5,00	1,14
	Methan	29,82	41,94	25,40	44,23	24,90	30,41	47,92	23,00	46,48	27,55	49,11	24,47
	Wasserstoff	56,92	34,86	60,71	33,29	63,61	55,83	35,23	69,75	33,96	62,33	30,37	63,85
	Kohlenoxyd	6,81	9,12	8,95	8,21	7,15	7,33	5,50	4,18	7,08	5,64	6,68	7,33
	Kohlensäure	1,64	4,27	2,07	2,56	1,22	2,06	1,44	0,65	2,07	1,18	1,57	1,57
	Stickstoff	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Sauerstoff		0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40

Bei Verwendung eines Auerbrenners mit Regelung der Luftzufuhr muss man bei geringer Gaszuleitung entsprechend 350 bis 500 w stündlich zunächst die Luftzufuhr am Fusse des Bunsenbrenners beschränken, weil die Bewegung des Gasstromes im Brennerrohr langsam ist und die Flamme (besonders bei armem Gas) zurückschlagen könnte, wenn das Gemisch zu explosiv würde; ausserdem würde vor allem die zu luftreiche Flamme zu kurz werden und nur den unteren Theil des Strumpfes zum Glühen bringen. Unter diesen Umständen wird die Verbrennung erst durch Berührung mit secundärer Luft vollständig gemacht. Dieses Erforderniss an secundärer Luft rechtfertigt also den Gebrauch von Glas-cylindern bei dem üblichen geringen Gasverbrauch. — Die Wärmemenge, welche in der Zeiteinheit dem Strumpf geliefert wird, ist durchaus unzureichend, um die Strahlungsverluste zu ersetzen, und der Strumpf bleibt auf einer Temperatur, welche tief unter der theoretischen Verbrennungstemperatur liegt, deren Einfluss auf den Lichteffect daher vernachlässigt werden kann. Es ergibt sich, dass für verschiedene Gase die Lichtmenge aus 100 l Gas der Verbrennungswärme des Gases proportional ist. — Um bei einer allmählichen Steigerung der Wärmezufuhr von 500 auf 900 w bei reichen, und von 500 auf 1000 w bei armen Gasen das dem jeweiligen Verbrauch entsprechende Maximum der Intensität zu erhalten,

muss man dem Brenner unten mehr Luft zuführen. Diese Steigerung ist erforderlich, damit die Flamme nicht grösser wird als der Grösse des Strumpfes entspricht. Die äussere Luft kommt immer weniger zur Mitwirkung bei der Verbrennung, und der Cylinder wird mehr und mehr überflüssig. Wenn man den Aufwand von 900 w bei reichem und 1000 w bei armem Gas erreicht, beobachtet man das Maximum der Lichtwirkung.

		Reiche Gase	Arme Gase
für 1000 w in der Stunde . . .	Carcel	17,3	18,6
„ 100 l Gas	„	10,98	7,58

Nun ist die Verbrennung unter dem Strumpf so vollkommen als sie sein kann. Aber sie bleibt beschränkt, ebenso wie die Temperatur, durch die beginnende Dissociation der Verbrennungsproducte. (? F.) Nach dem Austreten aus dem Strumpfe verbrennen dann die Gase vollständig in Berührung mit der äusseren Luft. Jetzt liefern die verschiedenen Gase ziemlich genau für die gleiche Wärmemenge eine gleiche Lichtmenge. — Wenn man bei 900 bis 1400 w für reiche, von 1000 bis 1600 w für arme Gase weiter fortfährt, die Gaszufuhr zu erhöhen, so bleibt der Luftbedarf für 100 l Gas für das Maximum der Intensität doch constant; gleichwohl fährt die absolute Leuchtkraft noch fort zu wachsen. Das zeigt, dass vorhin die Gase noch nicht mit genügend grosser Geschwindigkeit auf das Strumpfgewebe stiessen, um die Strahlungsverluste auszugleichen, und den Strumpf auf einer der ihrigen gleichen Temperatur zu erhalten. Aber indem der Gasstrom rascher und rascher wird, kommt ein Moment, wo trotzdem die Lichtintensität nicht mehr steigt; von jetzt an ist der Strumpf im Temperaturgleichgewicht mit der Flamme, und die der Zusammensetzung des Gases entsprechende maximale Leuchtkraft ist erreicht. Bei den reichen Gasen war das der Fall bei einem Wärmeaufwand von 1400 w, und die Leuchtkraft auf 1 qc Strumpfoberfläche betrug 1,7 Carcel; bei armen Gasen lag die Grenze bei 1600 w, und die Leuchtkraft für 1 qc war 2,3 Carcel. Die Steigerung der Intensität ist nicht mehr so rasch wie die Erhöhung des Wärmeverbrauchs. Die Leuchtkraft für 100 l Gas nimmt also immer mehr ab, aber trotzdem steigt noch die absolute Leuchtkraft. Wenn aber das Maximum der Intensität erreicht ist, so ist jede weitere Steigerung der Gas- bez. Wärmezufuhr reiner Verlust.

Weitere Versuche ergaben, dass die Lichtausbeute für 1000 w durch einen Wechsel des Strumpfes mehr beeinflusst wird als durch Aenderung der Beschaffenheit des Gases, wie folgende Mittelwerthe zeigen:

	Heizwerth für 1 cbm	Wärme- aufwand beim Versuch	Leuchtkraft oder Intensität für 100 l Gas	Leuchtkraft für 1000 w
	w	w	Carrels	Carrels
Reiche Gase . . .	6346	1006	11,04	17,40
Mittlere Gase . . .	5122	1084	8,83	17,24
Arme Gase	4072	1151	7,53	18,51

Es ist anzunehmen, dass die Leuchtkraft verschiedener Gase im Glühlichtbrenner, wenn sie unter vergleichbaren Bedingungen ermittelt wird, praktisch dem Heizwerth der Gase proportional ist. Wenn daher derselbe Strumpf nacheinander mit den verschiedenen Gasen geheizt wird und jedesmal die Luftzufuhr auf höchste Leuchtkraft geregelt wird, so wird stets dieselbe Intensität für die gleiche aufgewendete Wärmemenge entwickelt, welches auch das Gas sei. Es muss jedoch bemerkt werden, dass dieses Gesetz nur dann streng gilt, wenn die absolute, unter dem Strumpf entwickelte Wärmemenge nicht diejenige Menge übersteigt, welche dem Maximum der Nutzwirkung entspricht. — Nach Vorschlägen zur Bestimmung des Leuchtvermögens der Strümpfe wird noch ein Vergleich eines Auerstrumpfes, eines reinen Thorstrumpfes und eines reinen Cerstrumpfes auf dem Intensivbrenner mitgetheilt. Es wurde mit jedem der Strümpfe ein Versuch mit steigendem Gasverbrauch gemacht, wobei stets die Luftzufuhr auf die maximale, mit dem jeweiligen Gasverbrauch erzielbare Leuchtkraft eingestellt wurde. Das Gas war ein relativ armes Steinkohlengas von 4830 w. Beim Maximum des absoluten Nutzeffects wurden folgende Zahlen erhalten:

		Auer	Thor	Cer
Gasverbrauch	l	216	232	208
Wärmeaufwand	w	1043	1120	1004
Absolute Lichtstärke . .	Carcel	18,75	6,77	1,07
Leuchtkraft für 100 l Gas	„	8,67	2,92	0,51
„ „ 1000 w	„	17,95	6,04	1,07
Verhältniss der Luftzufuhr zum Gasverbrauch .		4,70	4,66	5,23

Das vom Auerstrumpf ausgestrahlte Licht ist weiss, ebenso das des Thorstrumpfes; das Licht des Cerstrumpfes ist sehr schwach und ausgesprochen roth. — Bezüglich des Thorstrumpfes ist weiter zu bemerken, dass, wenn man die Luftzufuhr ein wenig vermindert oder vermehrt, das ausgestrahlte Licht im ersten Fall blaugrün, im zweiten röthlich wird. Die folgenden Zahlen, beobachtet bei etwa 260 l Gasverbrauch, erläutern dieses Verhalten näher:

		Luftmangel. Blaugrünes Licht	Normale Luftzufuhr. Weisses Licht	Luftüber- schuss. Roths Licht
Gasverbrauch	l	261,4	260	260
Absolute Lichtstärke. .	Carcel	5,22	6,82	5,22
Verhältniss d. Luftzufuhr zum Gasverbrauch .		4,10	4,70	5,23

Die Ergebnisse der vergleichenden Versuche der drei Strümpfe können gedeutet werden: Das Verhältniss der Luftzufuhr, das man nicht überschreiten kann, ohne dass der störende Einfluss der Dissociation beginnt, ist das gleiche beim Auerstrumpf und beim reinen Thorstrumpf; diese beiden Strümpfe besitzen folglich die gleiche Temperatur. Wenn der Auerstrumpf mehr Licht gibt, so kommt das von der Gegenwart des

Cers, dessen Spectrum bei dieser Temperatur viel reicher an leuchtenden Strahlen ist als das des Thors. — Der reine Cerstrumpf kann nicht auf hohe Temperatur gebracht werden wegen des grossen Wärmestrahlungsvermögens des Ceroxydes, welches sich nach den Untersuchungen von Féry (fast) wie ein schwarzer Körper verhält. Dieser Strumpf kühlt die Flamme so stark ab, dass die Dissociation fast aufgehoben ist und eine beinahe vollständige Verbrennung des Gases möglich wird. Wenn man nun das Ceroxyd auf die Temperatur des Thorstrumpfes erhitzen und erhalten könnte, so würde seine grosse Wärmestrahlung in Lichtstrahlung übergehen. Gerade diese Bedingung ist aber im Auerstrumpf erfüllt: das Thoroxyd, welches die Hauptmasse des Strumpfes bildet, speichert die Wärme auf und überträgt dieselbe unmittelbar durch Berührung auf das Ceroxyd; dieses wird so auf der Temperatur erhalten, bei welcher seine starke Strahlung als Lichtstrahlung auftritt. Man kann sagen, es ist die Aufgabe des Thors, das Cer warm zu halten.

Elektrische Beleuchtung. Masse für elektrische Glühfäden für Vacuumlampen. Nach Siemens & Halske (D. R. P. Nr. 135 759) werden im Lichtbogen beständige Stickstoff-Verbindungen, wie Bor-Stickstoff oder Silicium-Stickstoff oder Gemische dieser Verbindungen miteinander oder mit anderen Stoffen bei hoher Temperatur mit überschüssigem Kohlenstoff zusammengeschmolzen und hierdurch in eine feste Lösung übergeführt. Die hieraus hergestellten Glühfäden bestehen aus einer im ganzen Querschnitt gleichartigen Masse.

Metallglühfäden elektrischer Lampen. Nach Siemens & Halske (D. R. P. Nr. 149 684 u. 149 685) wird an den Verbindungsstellen ein Niederschlag von Tantal und Niob erzeugt, durch Erhitzen in einer Atmosphäre von Halogenverbindungen von Tantal und Niob, gemischt mit Wasserstoff.

Herstellung homogener Körper aus Tantalmetall oder anderen schwer schmelzbaren Metallen. Um nach Siemens & Halske (D. R. P. Nr. 152 848 u. 152 870) die Verdampfung des im Lichtbogen geschmolzenen Metalls zu vermindern, wird zum Schmelzen des Metalls ein elektrischer Lichtbogen zwischen zwei Elektroden gebildet, deren eine aus dem zu schmelzenden Metall besteht, während sich gleichzeitig in der Nähe des Lichtbogens eine grosse Metallfläche befindet. Die den Lichtbogen beeinflussende Metallmasse kann unter Umständen als zweite Elektrode benutzt werden.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 153 826) erfolgt das Schmelzen des Metalles in einem Gleichstromlichtbogen, für welchen der zu schmelzende Körper als positive Elektrode dient.

Der Glühkörper für elektrische Glühlampen von Siemens & Halske (D. R. P. Nr. 153 352) besteht entweder aus Tantalcarbid allein oder aus Tantalcarbid, gemischt mit schwer schmelzbaren Metallen. Er enthält unter Umständen ausser Tantalcarbid oder Tantalcarbid in Verbindung mit Metallen noch ein Oxyd des Vanadin, Niob, Tantal oder der seltenen Erdmetalle.

Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern für elektrisches Licht von Siemens & Halske (D. R. P. Nr. 154 299). Es sind Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern bekannt, nach welchen eine Verbindung des Zirkons mit Stickstoff oder mit den Gliedern der fünften Gruppe des periodischen Systems bez. Mischungen derartiger Zirkonverbindungen mit den entsprechenden Verbindungen des Thoriums oder der Ytteritgruppe mit oder ohne Zusatz eines plastisch machenden Mittels in die dem Glühkörper zu gebende Form gebracht und hierauf unter Luftabschluss erhitzt wird. Nach vorliegendem Verfahren wird die Erhitzung bis zur völligen Abscheidung des Stickstoffes bez. des Arsens, Phosphors u. s. w. getrieben, um rein metallische Körper zu erhalten.

Herstellung von Glühlampen mit Metallglühfäden. Nach Siemens & Halske (D. R. P. Nr. 153 328) wird ein Metalldraht *b* (Fig. 68) von den der erforderlichen Lichtstärke und Spannung entsprechenden Abmessungen über mehrere Befestigungshaken *c* oder Nuthen eines in der Birne zu befestigenden Traggestelles *a* geführt und derart ausgespannt, dass schädliche Lagenveränderungen des Metallfadens vermieden werden.

Fig. 68.

Der Glühkörper für elektrische Glühlampen von Siemens & Halske (D. R. P. Nr. 154 527) besteht im Wesentlichen nur aus stofflich einheitlichen Fäden, Stäben oder Drähten aus metallischem Vanadin, Tantal oder Niob, oder aus Legirungen dieser Metalle miteinander oder mit anderen Metallen. Ein stromleitendes Oxyd der betreffenden Metalle wird mit Hilfe eines Bindemittels zu Fäden u. dgl. geformt und hiernach durch Hindurchleiten eines elektrischen Stromes zersetzt.

Herstellung von Glühlampenfäden aus reinem Iridium. Nach R. J. Gülicher (D. R. P. Nr. 145 456) werden aus Iridium in ganz fein vertheiltem Zustande und einem durch Erhitzen an der Luft völlig zu beseitigenden Bindemittel bestehende Fäden bei mässiger Temperatur an der Luft getrocknet und dann in freier Luft stark erhitzt, bis sie vollkommen metallisch zusammensintern.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 145 457) soll man Iridiummoor mit dem Bindemittel innig verreiben, die aus der so erhaltenen, ziemlich steifen plastischen Masse geformten Fäden nach dem Trocknen einem Wasserstoffstrom aussetzen, um die im Iridiummoor noch enthaltenen Oxyde zu metallischem Iridium zu reduciren, und dann die nur aus metallischem Iridium und dem Bindemittel bestehenden Fäden in freier Luft bis zur höchsten Weissglut erhitzen.

Herstellung feinsten Glühfäden aus Osmium. Um nach A. Heil (D. R. P. Nr. 154 412) die auf gewöhnlichem Wege hergestellten Drähte in ihrem Querschnitt beliebig zu reduciren, unterwirft man sie als Anode der Elektrolyse.

Herstellung von Glühkörpern aus Wolfram oder Molybdän für elektrische Glühlampen. Nach A. Just (D. R. P. Nr. 154 262) bringt man einen Kohlenfaden im Dampf von Oxyhalogenverbindungen des Wolframs bez. Molybdäns bei Anwesenheit von wenig freiem Wasserstoff mittels hindurchgeschickten Stromes auf eine hohe Temperatur, wobei die Kohle durch Wolfram bez. Molybdän vollkommen ersetzt wird.

Herstellung mit Osmium überzogener oder imprägnirter Glühkörper für elektrische Glühlampen. Nach A. Lang (D. R. P. Nr. 153 329) werden nicht leitende oder erst bei hohen Temperaturen leitende Körper, als Träger des Osmiumniederschlags, mit Oelen und Fetten oder Paraffin von niedrigem Schmelzpunkt überzogen und in Lösungen von Osmiumtetroxyd eingelegt, worauf die organischen Substanzen, nachdem sie die Reduction der Osmiumsäure bewirkt haben, durch Verdampfen im luftleeren Raum oder in sauerstoffarmer Atmosphäre entfernt werden.

Zur Verhütung des Schwärzens elektrischer Glühbirnen mit Fäden aus reinem Osmium wird nach Deutsche Gasglühlicht-Actiengesellschaft (D. R. P. Nr. 153 327) die Birne mit geringen Mengen oxydirend wirkender Gase oder Gasgemische gefüllt.

Herstellung von Leuchtkörpern für elektrisches Glühlicht. Nach E. Sander (D. R. P. Nr. 137 569 u. 147 233) schwinden Leuchtkörper aus den Stickstoffverbindungen der Metalle der seltenen Erden bez. der Erdalkalimetalle oder des Urans bei hinreichender Erwärmung ziemlich stark und sondern Stickstoff ab. Dadurch wird der Zusammenhang des Fadens ein sehr lockerer, wodurch viel Abfall entsteht und die Herstellung von Glühlampen erschwert und vertheuert wird. Um diese Uebelstände zu vermeiden, empfiehlt es sich, jene Massen vor ihrer Formirung zu Fäden im Vacuum oder unter möglichstem Luftabschluss zu glühen und hierbei etwa eine Temperatur von 2000° anzuwenden. Eine allzu hohe Erwärmung ist zu vermeiden, weil dann durch Abtreibung des letzten Restes von Stickstoff der amorphe Charakter der Massen verloren ginge und diese wegen ihrer jetzt krystallinen Beschaffenheit zur Herstellung von Glühlampenfäden ungeeignet sein würden.

Herstellung von Leuchtkörpern für elektrisches Glühlicht. Nach E. Sander (D. R. P. Nr. 147 316) zeigt sich bei Leuchtkörpern nach dem Hauptpatent (Pat. 133 701), dass sie bei hinreichender Erwärmung ziemlich stark schwinden und Wasserstoff absondern. Die Uebelstände stellen sich nicht oder doch in wesentlich geringerem Maasse ein, wenn die Wasserstoffverbindungen vor ihrer Umbildung zu Fäden o. dgl. im Vacuum oder unter möglichstem Luftabschluss bei etwa 2000° geglüht werden.

Herstellung eines metallisch leitenden Ueberzuges auf schlechten Leitern oder auf Leitern zweiter Klasse.

Nach E. Sander (D. R. P. Nr. 148 257) erfolgt die Herstellung eines metallisch leitenden Ueberzuges auf schlechten Leitern oder Leitern zweiter Klasse durch die bei der Reduction der Oxyde oder anderer Verbindungen der Metalle der seltenen Erden bez. der Erdalkalimetalle entstehenden Dämpfe in der Weise, dass die Reduction im Vacuum oder in einer indifferenten Gasatmosphäre mit Hilfe von Metall, wie Kalium, Natrium, Magnesium, in Gegenwart der zu behandelnden Leiter vorgenommen wird, zum Zwecke, die Bildung des Ueberzuges im Wesentlichen unter Benutzung der Reactionswärme ohne Zuführung besonderer Wärme zu bewirken. Zweckmässig besitzt der schlechte Leiter oder Leiter zweiter Klasse, ehe er jener Reduction unterworfen wird, die Gebrauchsform.

Vorrichtung zur Umwandlung von Kohlefäden in Carbidfäden. Nach W. L. Voelker (D. R. P. Nr. 146 912 u. 147 035) ist der Tiegel *B* (Fig. 69) nach Pat. 130 709 mit einem mittleren, hohlen, über den Deckel vorstehenden Rohr *b* versehen, um den Zug zu vergrössern und die Spulen *C* und den Deckel *b*¹ leicht aufbringen zu können. Ferner besitzt der Tiegel ein Zusatzrohr *b*², durch welches sowohl vor, als auch nach dem Aufbringen des Deckels ein Kohlenwasserstoffgas oder kohlenwasserstoffhaltiger Dampf zugeführt wird.

Fig. 69.

Herstellung elektrischer Leitkörper. Nach E. Sander (D. R. P. Nr. 146 555) wird das zur Umwandlung des Bindemittels in ein Carbid erfolgende Zusammenschmelzen des Glühkörpers in einer wasserstoff- bez. kohlenwasserstoffhaltigen Atmosphäre durchgeführt.

Evacuiren von Kohlenfadenglühlampen. Nach H. Remané (D. R. P. Nr. 150 663) wird die bis zu einem gewissen Grade evacuirte Lampe, während sich darin Stickstoff unter einem Druck von nicht mehr als $\frac{1}{2}$ mm Quecksilber befindet, zugeschmolzen, dann wird Strom durch den Kohlenfaden hindurchgeschickt, zu dem Zweck, eine feste, sich an der Glaswandung niederschlagende Verbindung des Stickstoffes mit der Kohle zu bilden und bei hellbrennender Lampe ein vollkommenes Vacuum zu erzeugen. An Stelle des Stickstoffes kann Cyangas oder ein Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff bez. Cyan und Wasserstoff verwendet werden.

Bogenlampe mit möglichst reinem Bogenlicht. Um nach A. Rignon (D. R. P. Nr. 149 218) alle färbenden Metall- oder Metalloxydtheile im Lichtbogen zu vermeiden, bestehen alle Theile, welche mit den in bekannter Weise von metallhaltigen Bestandtheilen befreiten Kohleelektroden in Berührung kommen (wie Führungen u. dgl.), aus nichtmetallischem Material, so dass die Ueberführung von Metallen oder Metalloxyden in die Elektrode durch Funkenbildung ausgeschlossen ist.

Bogenlichtkohle der Deutschen Gesellschaft für Bremer-Licht (D. R. P. Nr. 145 811) enthält ausser Metallsalzen metallisches Nickel in Form einer Beimengung von Nickelpulver zur Kohle oder in Form eines Mantels.

Bogenlichtelektrode. Nach Union Elektrizitäts-Gesellschaft (D. R. P. Nr. 149 718) werden die Kohlenstifte mit zwei Mänteln umgeben, von denen der innere aus leicht schmelzbaren und leicht verdampfbaren Metallsalzen oder Mischungen solcher Salze mit Kohle oder Graphit besteht. Zur Herstellung des äusseren Mantels werden nur Stoffe, wie Metalloxyde, verwendet, die erst bei hoher Temperatur schmelzen oder verdampfen.

Herstellung von Effectkohlen für Bogenlampen. Nach R. Hopfeldt (D. R. P. Nr. 150 687) werden die Stifte nach dem Dochten nicht ausgeglüht, sondern nur bis auf höchstens 450° erhitzt, damit die flüchtigen Bestandtheile des Bindemittels aus den Stiften nicht ausgetrieben werden.

Bogenlichtelektrode mit Zusatz lichtemittirender Stoffe. Nach Conradty (D. R. P. Nr. 147 724) sind in central gelagerten Kanälen oder Röhren von reiner Kohle solche Stoffe untergebracht, deren chemische Zusammensetzung eine reiche Abgabe von freiem Sauerstoff ermöglicht, sowie sie der Hitzewirkung durch den Lichtbogen ausgesetzt werden. Die Elektroden bestehen aus einem Kern von reiner Kohle mit einem centralen Kanal von mindestens dem halben Querschnitt, oder mit mehreren um die Mittelachse angeordneten Kanälen, deren Querschnittsumme der Hälfte oder mehr des Gesamtquerschnittes des Kernes entspricht.

Herstellung von Bogenlichtkohlen mit Leuchtzusätzen. Nach M. Lilienfeld (D. R. P. Nr. 153 085) werden die Leuchtzusätze dem Bindemittel, das zweckmässig bis zur Dünnschmelze zu erhitzen ist, vor dessen Mischung mit dem Kohlenpulver, Russ u. dgl. zugesetzt.

Verwerthung der Ueberreste der Lichtkohlen der Bogenlampen. Um nach R. Peters (D. R. P. Nr. 148 793) aus den Ueberresten der Lichtkohlen von Bogenlampen Farben, Kitte, Tusche, Stempelfarben u. s. w., herstellen zu können, werden dieselben in Tiegeln auf hohe Temperaturen, etwa 2000 bis 2500°, erhitzt und heiss in Oel eingetragen, darin 12 bis 30 Stunden liegen gelassen, dann zweckmässig auf Drahtnetzen in warmen Räumen getrocknet und hierauf in geeigneten Mahlmaschinen zu Pulver gemahlen. Dieses wird dann durch geeignete Zusätze auf Farben, Kitte, Tuschen, Stempelfarben u. s. w. verarbeitet.

Magnetit-Bogenlampe. Nach C. P. Steinmetz (Electr. World 1904, 974) werden die Kohlenstäbe in die Bogenlampe vorthellhaft durch solche aus Magnetit, Fe_3O_4 , ersetzt. Der Magnetit, gemischt mit Titanverbindungen, wird feingepulvert, in eiserne Röhren gepresst und im Lichtbogen zusammengeschmolzen. — Nach Holmes (das. S. 1053) liefert eine 320-Watt-Magnetitlampe etwas mehr Licht als wie

eine gewöhnliche 340-Watt-Lampe mit offenem Lichtbogen oder als wie eine 460-Watt-Lampe mit eingeschlossenem Lichtbogen. Besonders gerühmt wird die gleichmässige Lichtvertheilung der Lampe. Für die gewöhnliche 460-Watt-Lampe beträgt die grösste Entfernung, in der man noch lesen kann, etwa 80 m, bei der 320-Watt-Magnetitlampe dagegen etwa 100 m. Die Magnetitstäbe kosten ungefähr 21 Pfg. das Stück. Die Lampenglocke muss unten mit Oeffnungen versehen sein, denn die Lampe muss etwas Zug haben, damit die Verbrennungsproducte abgeführt werden können; andernfalls würde sich die Glocke mit dem von den Magnetitstäben ausgehenden rothen Oxyd überziehen.

Lichterzeugung mittels durch den elektrischen Strom zum Glühen gebrachter Dämpfe. Nach Gebr. Siemens & C^p. (D. R. P. Nr. 149 897) hat der nach unten offene horizontale Hohlraum aus feuerfestem Material, in den die Elektroden hineinragen, die Form einer oberhalb der unteren Oeffnung allseitig geschlossenen Röhre (Fig. 70 u. 71), innerhalb welcher die

glühenden Dämpfe so eingeschlossen werden, dass sie den Hohlraum möglichst vollständig ausfüllen, zum Zwecke, einen Lichtbogen von grosser Länge und grossem Querschnitt im

Verhältniss zu den Abmessungen der Elektroden zu erhalten. Die Elektroden sind wagrecht angeordnet und enthalten Stoffe, die bei hoher Temperatur stark leuchtende Dämpfe entwickeln. Die Klemmenspannung an den Elektroden beträgt mindestens 100 Volt.

Fig. 70.

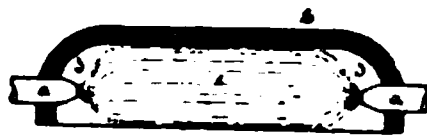


Fig. 71.



Elektrische Beleuchtung mittels mit Gas oder Dampf gefüllter Röhren der Moore Electrical Comp (D. R. P. Nr. 150 095). Die Enden der Röhre, welche die zu erregende Gas- oder Dampfsäule einschliesst, nehmen die zur Ein- und Ableitung der Energie dienenden Elektroden, Kappen, Hülsen o. dgl. auf und erhalten durch Erweiterung, Zerzweigung o. dgl. einen grösseren Querschnitt als der übrige Theil der Röhre. Dadurch wird die Zuführung grösserer Energiemengen ermöglicht, so dass zur Beleuchtung selbst grosser Räume nur der leuchtende Theil der Röhre in diese eingeführt, ihr nicht leuchtender, wegen des Anschlusses an die Kraftquelle gefährlicher Theil dagegen ausserhalb der Räume oder in nicht ohne Weiteres zugänglichen Schutzkästen untergebracht werden kann.

Zum Zünden von Vacuumquecksilberlampen wird nach W. C. Heraeus (D. R. P. Nr. 154 263) in einem mit dem Hauptraum der Lampe verbundenen, mit Quecksilber gefüllten Behälter (Fig. 72 bis 74 S. 110) durch Erhitzen von aussen Quecksilberdampf erzeugt, dessen Druck die Pole der Lampe zur Berührung bringt, worauf zur Trennung der Pole der Dampfdruck durch Unterbrechung der Erhitzung und Condensiren des Quecksilberdampfes wieder beseitigt wird.

Die neueren elektrischen Beleuchtungsanlagen bespricht Wikander (J. Gasbel. 1904, 295). Die Dauerbrand-

lampen unterscheiden sich von den gewöhnlichen Bogenlampen dadurch, dass der Lichtbogen fast luftdicht abgeschlossen ist, und dass die

Fig. 72.

Fig. 73.

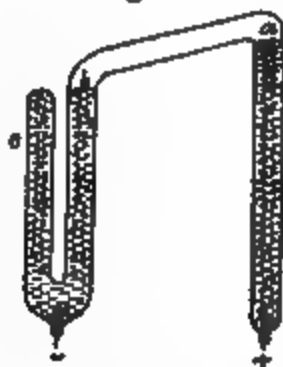


Fig. 74.



Lampe mit etwa der doppelten Spannung gegen die gewöhnliche Bogenlampe brennt. Sie kann daher einzeln bei 110 Volt oder zu zweien bei einer Spannung von 220 Volt gebrannt werden und ist unter Umständen mit Vortheil zu benutzen bei den vielen neuen Gleichstromwerken, welche eine Spannung von 2×220 Volt haben. Die höhere Spannung der Lampe beruht darauf, dass die Entfernung zwischen den Kohlenstiften eine bedeutend grössere (7 bis 10 mm gegen 2 bis 4 mm) ist. — Dieses hat zur Folge, dass das Licht nicht so stark nach unten geworfen wird, wie bei einer gewöhnlichen Bogenlampe, sondern mehr in seitlicher Richtung

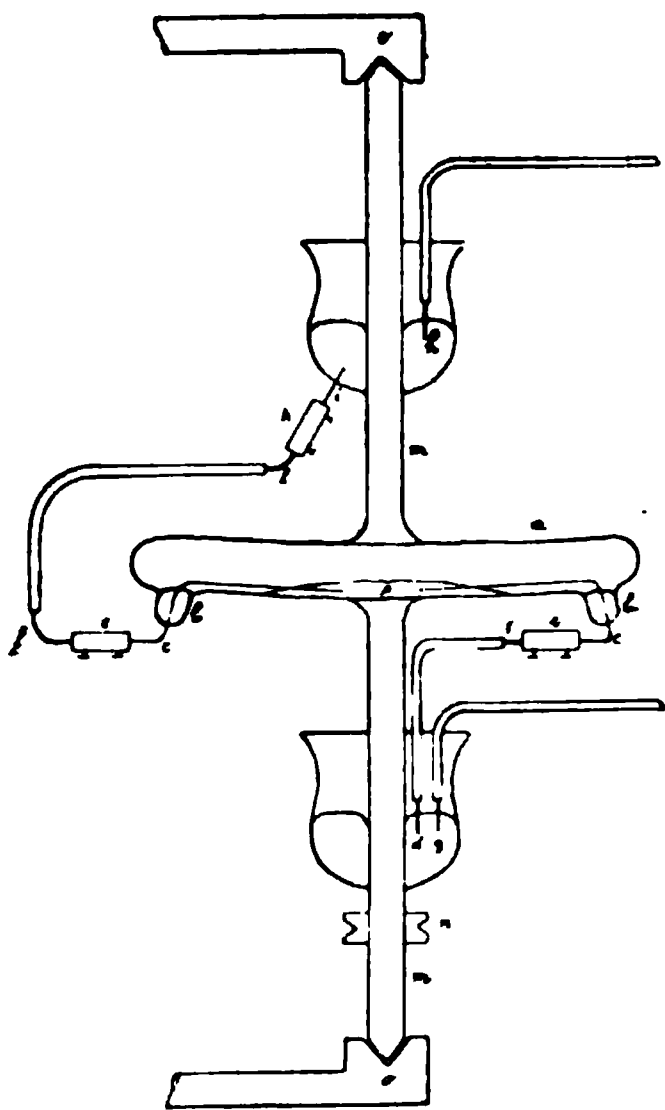
ausstrahlt. In Folge des fast luftdichten Abschlusses des Lichtbogens wird nur wenig Sauerstoff zugeführt und die Kohlenstifte verbrennen viel langsamer wie bei den offenen Lampen. Die Brenndauer ist daher bis zu etwa 250 Brennstunden. Der Vortheil, dass man die Lampe nur etwa alle 100 bis 200 Stunden mit neuen Kohlen versehen muss, ist in vielen Fällen von grossem Werth, und je höher die Löhne für das Bedienungspersonal werden, je stärker wird dieser Vortheil hervortreten. Dagegen gibt sie eine viel geringere Lichtausbeute als die gewöhnliche Bogenlampe. — Die Bremerlampe oder Flammbogenlampe zeichnet sich durch grosse Lichtausbeute aus. Bremer's Hauptverdienst bestand darin, dass er den Kohlenstiften einen Zusatz von 20 bis 50 Proc. nichtleitender Metallsalze, z. B. Calcium, Silicium, Strontium und Baryumverbindungen gab. Die Calciumverbindungen sind die wichtigsten und geben dem Licht die warme gelbe Farbe (vgl. S. 116). Die gewöhnlichen Glühlampen für 110 bis 130 Volt verbrauchen (wenn sie neu sind) etwa 3,1 bis 3,5 Watt für 1 HK und die Lampen für die in den letzten Jahren sehr viel verwendete Spannung von 220 Volt verbrauchen etwa 3,75 Watt, also 10 bis 15 Proc. mehr. Die Oekonomie verschlechtert sich, je länger die Lampe brennt, und es dürfte den Thatsachen einigermaassen entsprechen, wenn man den durchschnittlichen Energieverbrauch mindestens zu 3,70 Watt für 110 bis 136voltige und 4,20 Watt für 1 HK für 220-voltige Lampen annimmt, falls die Lampen so lange in Betrieb gehalten werden, bis sie von selbst durchgehen. — Für Spannungen bis zu 130 Volt sind aber auch Lampen von besonders hoher Oekonomie (sog. „Sparlampen“) erhältlich, welche anfangs nur etwa 2,5 Watt ver-

brauchen und deren durchschnittlicher Energiebedarf 3 Watt kaum übersteigen dürfte. Durch Verwendung solcher Lampen bei 110 bis 130 Volt kann also rund 20 Proc. gegen die gewöhnlichen 110 bis 130 Voltlampen und rund 30 Proc. gegen die 220 Voltlampen an Strom gespart werden. Die Sparlampen werden genau so hergestellt wie die gewöhnlichen Lampen von 110 Volt und nur stärker beansprucht. — Die Nernstlampe ist am günstigsten für 220 Volt Spannung. — Die Osmiumlampe ist nur für niedere Spannungen brauchbar; der Stromverbrauch ist kaum halb so gross als für gewöhnliches Glühlicht. — Sehr beachtenswerth ist die Quecksilberlampe von Hewitt. Dieselbe besteht aus einer geschlossenen luftleeren Glasröhre, an deren oberem Ende sich eine positive Eisen- oder Nickel-Elektrode und an deren unterem Ende sich eine kleine Menge Quecksilber als negative Elektrode befindet. Ferner ist an geeigneter Stelle eine gläserne Kühlkammer vorgesehen, welche zur Regelung der Gasspannung dient, von welcher die Stromstärke der Lampe wesentlich beeinflusst wird. Ausserdem ist die Lampe mit einem Anlasser und einem Ballastwiderstand versehen, welcher 5 bis 20 Proc. der Leitungsspannung vernichtet. Die Lampen haben einen inneren Widerstand von etwa 14 Volt unabhängig von der Belastung. Die Lampe wird in verschiedenen Grössen hergestellt, von etwa 3 m Länge und 5 cm Durchmesser bis herunter zu 75 mm Länge und 2,5 mm Durchmesser. Die kleinsten 100voltigen Lampen sind 20 cm lang bei 2,5 mm Durchmesser. — Es wird angegeben, dass die Lampen für so geringe Kerzenstärken wie 16 Normalkerzen (entsprechend den gewöhnlichen Glühlampen) und bis herunter zu Stromstärken von 0,2 Amp. hergestellt werden können. Bestätigt sich dieses, so würde man in der Hewittlampe ein elektrisches Licht bekommen, welches in Bezug auf Billigkeit sogar dem Gasglühlicht gleichkommt oder es übertrifft und in noch kleineren Einheiten zu haben ist. Der Energieverbrauch ist nämlich bei der Hewittlampe nur 0,3 bis 0,5 Watt einschliesslich des Verlustes in dem Vorschaltwiderstand, also 8 bis 12mal geringer als bei der gewöhnlichen Glühlampe und noch 3 bis 5mal geringer als bei den Osmium- und Nernstlampen und ungefähr gleich dem Energieverbrauch bei gewöhnlichem Bogenlicht. — Für Gleichstrom wird die Lampe für Spannungen zwischen 50 und 500 Volt gebaut. Die Lampe hat leider einige Nachtheile, die ihre allgemeine Einführung erschweren werden. Vor allem ist es nicht ganz einfach, die Lampe einzuschalten. Bei der Betriebsspannung geht die Lampe nicht an, sondern sie braucht zum Inbetriebsetzen eine mehrfach höhere Spannung als die normale, sofern man sich nicht damit behelfen will, dass man sie schüttelt, bis sich ein Lichtbogen gebildet hat, ein Ausweg, der natürlich nicht allgemein verwendet werden kann. Es genügt ein sehr kurzer Stromstoss von höherer Spannung, um die Lampe in Gang zu bringen. Bei Gleichstrom wird diese durch eine vorgeschaltete Magnetspule erzeugt, welche bei plötzlicher Aenderung der Stärke des durchfliessenden Stromes einen Stromstoss von genügend

hoher Spannung gibt. Bei Drehstrom wird der Nullpunkt an das Quecksilber gelegt und werden drei positive Eisenelektroden für die drei Phasen angewendet. — Das Licht der Lampe ist sehr ruhig und scheinbar von weisser Farbe, aber sehr arm an rothen Strahlen. Gelbe Farbe erscheint grünlich. Man hat mit einigem Erfolg versucht, das fehlende Roth durch Reflectoren aus durchsichtiger Seide, welche bei Quecksilberdampflicht roth fluoresciren, zu ersetzen, und es ist wohl keinem Zweifel unterworfen, dass es bald gelingen wird, in dieser Hinsicht Abhilfe zu schaffen. Andererseits hat diese eigenthümliche Farbe des Lichtes den Vortheil, dass es für die Augen ausserordentlich angenehm ist und weniger ermüdet als irgend eine andere künstliche Beleuchtung.

Quecksilberbogenlampe mit selbstthätiger Zündung. Die ersten Versuche mit Quecksilberlampen wurden von Way ausgeführt (Dingl. 157, 399; 159, 46). Jetzt empfiehlt H. Pawek (Z. Elektr. 10, 298) eine Rotationsquecksilberlampe. Der eigentliche Lampenkörper besteht aus einem in der Mitte schwach nach abwärts gebogenen, schwer schmelzbaren, an beiden Enden verschlosse-

Fig. 75.



nen Glasrohre *a* (Fig. 75), welches nahe an seinen Enden unten je eine napfartige Ausbuchtung *b* besitzt; jede derselben ist mit einem Platindrahte *c* versehen, der im Innern des Rohres längs der Wandung bis nahe gegen die Mitte reicht. Dieses Lampenrohr kann wagrecht um eine Achse gedreht werden, die durch zwei in der Mitte des Rohres angeschmolzene lothrechte Glasstäbe *m* entgegengesetzten Richtungssinnes hergestellt wird, welch' letztere an ihren zugespitzten freien Enden in Glaslagern *o* laufen können. An dem oberen und unteren Stabe ist je ein mit Quecksilber gefülltes Näpfchen aus Glas angebracht, zur leichten Stromzuführung während der Rotation der Lampe dienend; ein Ersatz durch Metallringe mit Schleifcontacten würde sich wenig empfehlen. Das obere Näpfchen ist mittels des Platindrahtes *i*, der

Klemme *k*, des stärkeren, steifen, isolirten Kupferdrahtes *h*, *f* und der Klemme *e* mit dem aus der einen Buchtung *b* ragenden Platindraht *c* verbunden. Ebenso ist der aus der anderen Buchtung *b* ragende Platindraht *c* durch eine Klemme *e* und einen Kupferdraht *f* bei *d* mit dem Quecksilber des unteren Näpfchens leitend verbunden. Vom oberen und unteren Näpfchen führen die Drähte *h* und *g* zur Stromquelle. Der

mit der Nuth *n* versehene Glasring, am unteren Theil der Achse *m* angeschmolzen, dient zur Aufnahme einer Schnur, mittels deren ein kleiner entsprechender Elektromotor den ganzen Apparat in Rotation versetzt. Das eigentliche Lampenrohr *a* bringt man zuerst bei einer noch offen gehaltenen geeigneten Stelle durch ein Ansatzstück mit einer Quecksilberluftpumpe in Kommunikation und evacuirt es bis zur äussersten Grenze; gleichzeitig wird das schon eingefüllte, chemisch reine Quecksilber im Luftbade stark erhitzt und nach Beendigung der Evacuierung das Rohr durch Abschmelzen des Ansatzstückes geschlossen. Die Lampe kommt dadurch in Gang, dass zunächst der zugeführte elektrische Strom mittels entsprechenden Schalters folgenden Weg nimmt: Durch einen kleinen Vorschaltwiderstand in das Quecksilber des oberen Näpfchens *h*, *i*, durch die Verbindung *klfec* auf der einen Seite in das Innere des Lampenkörpers zum Quecksilber in der mittleren Vertiefung *p*, von hier durch den Platindraht der zweiten Buchtung aus dem Lampenkörper heraus, weiter durch die Verbindung *cefd* in das Quecksilber des unteren Näpfchens und durch die Ableitung bei *g* zur Stromquelle zurück. Bei Stromschluss in der Lampe erfolgt die Rotation mit Hilfe des kleinen Elektromotors, das Quecksilber in der Mulde *p* wird vermöge der Fliehkraft nach beiden Seiten geschleudert und in den Näpfchen *b* wie an den Rohrenden festgehalten, der metallene Kurzschluss also aufgehoben und dafür der Lichtbogen erzeugt. Der rotirende Lichtstrahl macht den Eindruck einer Lichtscheibe. Es genügt schon eine sehr mässige Winkelgeschwindigkeit, wobei die Seitwärtsschleudering des Quecksilbers keine Gefahr einer Durchbrechung der Glasrohrenden in sich birgt. Das Lampenrohr ist 15 cm lang und hat 1,5 cm Durchmesser. Die Lampenspannung beträgt etwa 20 Volt bei einem Durchgange von 3 Amp. — Das intensive Licht wirkt auf die Augen wenig ermüdend, hat jedoch wegen gänzlichen Mangels an rothen Strahlen die unangenehme Eigenschaft, die Gegenstände in leichenfahler Farbe erscheinen zu lassen. — C. Kellner verwendet daher anstatt reinen Quecksilbers Amalgam, z. B. Kalium-, Natriumamalgam, als Elektrodenmaterial und hat damit nicht nur ein Mittel zu angenehmer Veränderung der grünlichen, fahlen Farbe des Lichtes an die Hand gegeben (so gibt das Kaliumamalgam eine röthliche Färbung), sondern zugleich ein neues Princip der Selbstzündung gefunden, indem die Amalgame, die Innenwand des ganzen Lampenkörpers mehr oder weniger verschmierend, ein Häutchen bilden, das als leitende Brücke zwischen den beiden Elektroden beim Stromdurchgang unter Erhitzung und Dampfentwicklung die Zündung bewirkt, nach Aufflammen des Lichtbogens verschwindet, nach Erlöschen der Lampe wieder entsteht.

Quecksilberbogenlampe aus Quarzglas von W. C. Heräus (Z. Elektr. 1904, 123) ist in Form eines H-Rohres mit sanft geneigtem mittleren Theil von etwa 17 cm Länge und 1 cm Durchmesser ausgeführt. Zur Stromzuführung dienen Iridiumdrähte, die sich einschmelzen lassen, ohne dass das Glas beim Erkalten springt und ohne

dass Quecksilber, welches aussen angeschmolzene Rohrstutzen füllt, durch den neben dem Iridium beim Abkühlen entstehenden capillaren Kanal eindringen könnte (vgl. S. 112). Die Inbetriebsetzung erfolgt dadurch, dass ein seitlich an der einen verticalen Achse des H Rohres angefügter Tubus, der mit Quecksilber gefüllt ist, elektrisch erwärmt wird. Das Quecksilber verdampft und der Dampf drückt das flüssige Quecksilber durch das annähernd horizontale Rohr so weit, dass es mit dem im anderen verticalen Ast befindlichen Quecksilber Kurzschluss bildet. Jetzt schaltet eine sinnreiche Vorrichtung den Heizstrom aus, der sich condensirende Dampf saugt das flüssige Quecksilber wieder zurück und der Bogen brennt, von Anfang an ruhig, durch das annähernd horizontale Rohr zwischen den in den verticalen Schenkeln befindlichen Polen, die nur durch Kupferbacken ihre überschüssige Wärme an die Zimmerluft abgeben. Bemerkenswerth an diesem Bogen ist zunächst die grosse Energieausbeute an Licht, welches sehr reich ist an ultravioletten Strahlen und daher leicht Augenentzündungen veranlasst. — Dagegen wird (J. Gasbel. 1904, 820) allgemein von der Hewittlampe gerühmt die angenehme Wirkung des Lichts auf die Augen, die es viel weniger ermüden soll, als das Licht irgend einer anderen der gebräuchlichen Lichtquellen. Die angenehme Wirkung ist bisher gewöhnlich dem Fehlen der rothen Strahlen zugeschrieben; die Erscheinung wird auf den diffusen Charakter des Lichts zurückzuführen sein. Heilbrun weist in einem Bericht über Augenerkrankungen durch die ultravioletten Strahlen einer Quecksilberlampe aus Quarz darauf hin, dass das Quecksilberlicht nicht wegen, sondern höchstens trotz der ausgesandten Wellenlängen angenehm sein könne, und dass nicht die rothen Strahlen eines Lichts, sondern die grünen, blauen und violetten lästig seien. — Ein Vorzug, der dem Quecksilberlichte in der Zukunft eine grosse Anwendung sichern dürfte, ist der niedrige specifische Effectverbrauch der Lampe, der nur 0,35 bis 0,45 Watt für 1 HK beträgt. In Amerika ist sie für Strassen- und Reclamebeleuchtung, ferner in Arbeitsräumen und besonders in photographischen Ateliers schon mehrfach im Gebrauch. (Vgl. auch Electr. World 43, 998.)

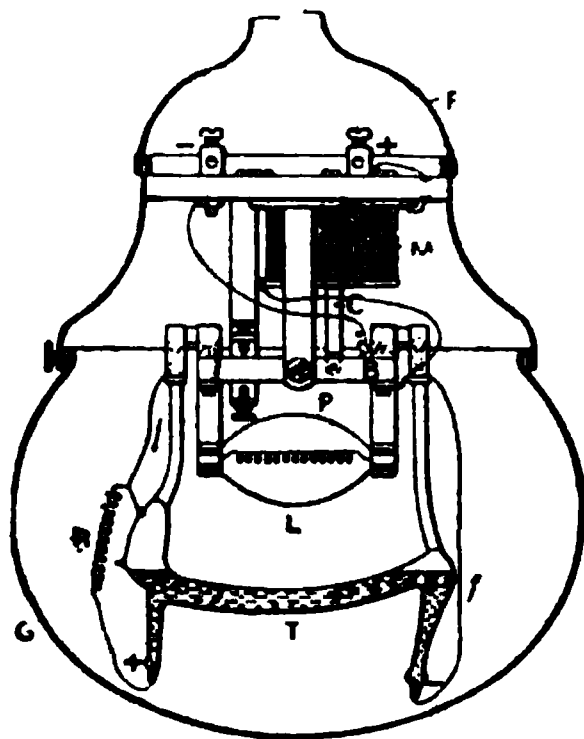
Die Quecksilberdampflampe von C. O. Bastian und A. E. Salisbury (J. Gasbel. 1904, 887) ist nur 26 cm hoch. Ein kupferner, glockenförmiger Deckel *F* (Fig. 76) dient zum Schutze des im Innern untergebrachten Mechanismus gegen Nässe, *G* ist eine gewöhnliche Glasglocke. In der gezeichneten Stellung, in der das Quecksilber in der Röhre *T* die beiden in das Glas eingeschmolzenen Drähte leitend miteinander verbindet, ist die Lampe ausgeschaltet. Auf der einen Seite der Glasröhre ist der eiserne Anker *C* des Elektromagneten *M* angebracht. Einem zu hohen Ansteigen der Stromstärke beim Einschalten der Lampe wird durch den Vorschaltwiderstand *R* vorgebeugt. Mit *R* in Reihe geschaltet ist der Elektromagnet *M*, die Kohlenfadenglühlampe *L* und die Quecksilbersäule *T*. Schliesst man den Stromkreis, so wird der Anker *C* von dem Elektromagneten angezogen, die Glasröhre dreht sich

um den Punkt *P*, die Quecksilbersäule wird in Folge dessen unterbrochen und an der Unterbrechungsstelle entsteht der Lichtbogen. Das „Kippen“ der Glasröhre, das bei den bisherigen Lampen von Hand erfolgen musste, geschieht also bei dieser Construction automatisch. Das Kippen allein würde das Quecksilber nur zu einem geringen Theile in die auf der linken Seite der Röhre befindliche Ausbuchtung bringen; der Druck des Quecksilberdampfes aber lässt das Quecksilber in der Ausbuchtung bis oben hin ansteigen. Dadurch wird eine Verbindung mit dem dort eingeschmolzenen Zuführungsdraht hergestellt und der Vorschaltwiderstand auf diese Weise ausgeschaltet. Die Lampe brennt sofort beim Einschalten. Durch die rothen Strahlen der mit Unter Spannung brennenden Kohlenfadenlampe *L* soll das grünliche Licht der Quecksilberlampe verbessert werden. Es wird angegeben, dass die Lampe in Verbindung mit der Kohlenfadenlampe für 1 Watt 1,14 bis 1,71 HK, ohne die Kohlenfadenglühlampe 2,85 HK liefere. Der Kraftverbrauch für 1 HK betrüge demnach im letzteren Falle 0,35 Watt, im ersten 0,88 bis 0,59 Watt. Die Kohlenfadenlampe und die Quecksilberlampe selbst erfordern je 40 bis 60 Volt Spannung und brennen mit einer Stromstärke von 0,65 Amp. Die Lichtstärke soll 91 HK betragen.

Nernstlampen. Nach v. Gaisberg (Elektr. Z. 1904, 884) ergaben Untersuchungen an einer Reihe der neuen Intensiv-Nernstlampen für 0,25 und 0,5 Amp. bei 110 Volt mit wagrechtem Stäbchen, dass deren Leuchtkraft in den ersten Brennstunden erheblich abnimmt, dann längere Zeit constant bleibt und endlich weiter zurückgeht. Im Vergleich zu der nach 25 St. ermittelten Leuchtkraft ergab sich für die 0,25 Amp.-Lampe eine Abnahme um 15 Proc., für die 0,5 Amp.-Lampe nach 500 St. eine ebensolche um 20 Proc. Von da an nimmt bei beiden die Leuchtkraft stark ab, so dass ihre Brenndauer über diese Zeit nicht wohl auszudehnen ist. Die Lampen mit senkrechtem Leuchtstäbchen ergaben in 300 St. eine Abnahme der Leuchtkraft um 24 bis 30 Proc., während zugleich ihr Verbrauch für 1 HK von 1,2 auf 1,7 Watt stieg.

Die Nernstlampen-Commission des Schweizer elektrotechnischen Vereins folgert aus den Erfahrungen von 74 Verbandswerken: „Die Nernstlampe hat die Erwartungen, die man an sie knüpfte, bis jetzt nur zu einem kleinen Theile erfüllt. Sie bewährt sich nur da, wo bei ausgezeichneter Netzspannungsregulirung eine hohe Lampenspannung angewendet ist. Die Lichtintensität geht rasch zurück und kann angesichts dieses Umstandes und der hohen Anschaffungskosten der Lampen und Brenner von einer Ersparniss gegenüber der Kohlenfadenlampe nicht

Fig. 76.



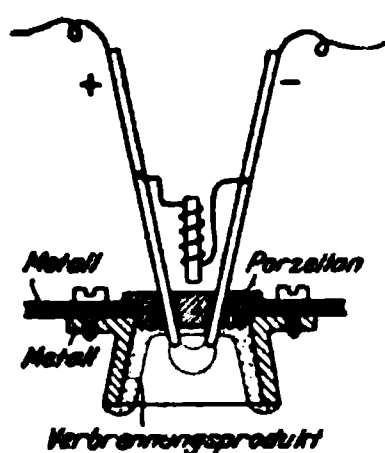
gesprochen werden. Die Färbung des Lichtes ist eine sehr angenehme.“ (J. Gasbel. 1904, 257.)

Osmiumlampen untersuchten F. G. Baily (Electrician 1904, 646) und Lombardi (Elektr. Zft. 1904, 41); beide bestätigen die günstige Lichtwirkung.

Die Vertheilung des Lichtes in elektrischen Glühlampen untersuchte L. W. Wild (J. Gasbel. 1904, 703).

Bremerlicht beschreibt E. Wagnmüller (Z. Ingen. 1904, 1006). Wie Fig. 77 zeigt, treten die beiden Kohlen durch ein Abschlussstück aus Porzellan in den Hohlraum des Wärmesammlers, über dem sich ein Blasmagnet befindet. Es werden vornehmlich zwei Gattungen von Kohlen hergestellt; bei der einen werden die Metallsalze dem Kohlenmaterial des Mantels, bei der andern dem des Doctes beigemischt. Bis jetzt ist die höchste Lichtausbeute durch die ersterwähnten Kohlen erreicht worden; doch werden für manche Zwecke die letzteren vorgezogen, weil sie ein etwas ruhigeres Licht geben. Die Zusätze sind so zu wählen, dass auch die Verbrennungsproducte bestimmter Art sind. Es kommt nicht nur auf höchste Lichtausbeute, sondern auch darauf an, dass die den Lichtbogen zunächst umgebenden

Fig. 77.



Theile der Lampe Form und Beschaffenheit behalten, und hierzu bietet die Absonderung der Verbrennungsproducte ein Mittel. Hierauf wird von Wagnmüller besonders verwiesen. Von Bedeutung ist die Stellung der Kohlen schräg zueinander. Zunächst können dabei die Lichtstrahlen ungehindert austreten; wichtiger ist aber noch, dass dadurch diejenigen Störungen hintangehalten werden, welche durch die Vorgänge im Bogen selbst bedingt sind. — Bei allen Kohlen, selbst solchen mit geringen Zusätzen, treten im Bogen Oxydationsprocesse auf, deren Ergebniss einerseits die grosse Lichtmenge, andererseits aber auch feine Schlackentheilchen sind, die zum Theil staubförmig nach unten fallen, zum Theil sich am Rand des Kohlenkraters, letzteres aber nur bei verhältnissmässig grossen Zusatzmengen, festsetzen. Die nach unten fallenden Staubtheilchen kommen aus dem Bereich des Bogens, während sie bei übereinanderstehenden Kohlen zum grössten Theil auf die untere Elektrode fallen, von dort wieder emporgeschleudert werden, verdampfen und jenes Zucken oder Vibriren des Lichtes hervorrufen, das den Lampen mit übereinanderstehenden Kohlen eigenthümlich ist. — Ein weiterer Vortheil der Schrägstellung der Kohlen ist, dass sich auch der Krater der negativen Kohle in den vom Bogen ausgehenden heissen Gasen von etwa derselben Temperatur befindet, wie sie den positiven Krater umgeben, so dass die Emissionsfähigkeit auch dieser Kohle gesteigert wird. Ebenso wird durch diese Anordnung eine viel grössere Stabilität des Bogens erzielt als bei übereinanderstehenden Kohlen. — Die Verbrennungsproducte enthalten Bestandtheile, welche theils feuerbeständig, theils leicht ver-

dampflich sind. Wählte man die Zusätze zu den Kohlen so, dass nur feuerbeständige Verbrennungsproducte entstünden, so würden diese zum allergrössten Theil nach abwärts fallen, da sie von staubförmiger Beschaffenheit sind. Mischte man dagegen nur solche Zusätze den Kohlen bei, die leicht verdampfliche Verbrennungsproducte erzeugen, so würden sich diese zwar an den Wandungen des Wärmesammlers niederschlagen, sie jedoch in Folge ihrer geringen Dichte nicht schützen, vielmehr, falls der Bogen sich ihnen durch irgend welche Veranlassung näherte, wieder verdampfen. Deshalb werden die Zusätze (Metallsalze und Flussmittel) so gemischt, dass durch die Verbrennung ein schneeiger Beschlag an den Wandungen entsteht, der sie vor Zerstörung schützt. Dieser Beschlag hat ausserdem die Eigenschaft, einerseits elektrisch gut zu isoliren, andererseits ein schlechter Wärmeleiter zu sein. Er schützt also die Metalltheile vor Stromübergang und unterstützt den Wärmesammler in seiner Wirkung. Er haftet fest an den Wandungen und überzieht sie mit einer fast völlig weissen Schicht, welche die verhältnissmässig wenigen nach oben gerichteten Strahlen des Bogens kräftig zurückstrahlt. Bei entsprechender Wahl der Zusätze kann sogar ein glasartiger Ueberzug erzielt werden; für die Praxis kommt aber nur der weisse Niederschlag in Betracht.

Stromerzeugung und Stromkosten bespricht W. Vogel (J. Gasbel. 1904, 32).

Neuerungen in der Beleuchtungstechnik bespricht W. Wedding (Z. Ingen. 1904, 676). Bildet man den Quotienten aus der photometrisch bestimmten Lichtmenge und der durch Strahlung gewonnenen Energie in Watt, so erhält man den Wattverbrauch für eine Kerze. Die Ergebnisse solcher Untersuchungen an verschiedenen Lichtquellen sind nachstehend verzeichnet:

	Wattverbrauch für 1 Kerze
Petroleumlicht	0,113.10 ⁻⁶
Spiritusglühlicht	0,0092.10 ⁻⁶
Gasglühlicht	0,0183.10 ⁻⁶
Pressgas-Glühlicht	0,057.10 ⁻⁶
Kohlenfaden-Glühlicht	0,083.10 ⁻⁶
Osmiumglühlicht	0,077.10 ⁻⁶
Nernst-Licht	0,127.10 ⁻⁶
Bogenlicht	0,0215 bis 0,0047.10 ⁻⁶

Denkt man sich die gesammte entwickelte Lichtenergie, die durch den Inhalt des Umdrehungskörpers gegeben ist, als gleichmässig dicke Schicht auf der Oberfläche einer Kugel mit dem Halbmesser 1 m ausgebreitet, so ist die Stärke dieser Schicht ein Maass für die mittlere sphärische Lichtenergie in Watt/qc. In gleicher Weise kann man sich die einer Lichtquelle in Watt zugeführte Energie auf der Kugeloberfläche ausgebreitet denken; die Dicke dieser Schicht gibt ein Maass für den mittleren sphärischen Wattverbrauch. Aus dem Quotienten der mittleren sphärischen Lichtenergie und des mittleren sphärischen Wattverbrauches erhält man den Wirkungsgrad der Lichtquelle. Für die angeführten Lichtquellen ergeben sich auf diese Weise die nachstehenden Werthe:

	Wirkungsgrad
Petroleumlicht	0,029 . 10 ⁻²
Spiritusglühlicht	0,0063 . 10 ⁻²
Gasglühlicht	0,018 . 10 ⁻²
Pressgaslicht	0,065 bis 0,096 . 10 ⁻²
Kohlenfaden-Glühlicht	0,2 bis 0,48 . 10 ⁻²
Osmiumglühlicht	0,62 . 10 ⁻²
Nernst-Licht	0,85 . 10 ⁻²
Bogenlicht	0,3 bis 0,34 . 10 ⁻²

Diese Zusammenstellung zeigt, dass die Umsetzung der Energie in den Lichtquellen jeglicher Art immer noch eine der ungünstigsten und schlechtesten unter allen Kraftübertragungen ist. Um die verschiedenen Lichtquellen miteinander zu vergleichen, muss man die gesamte entwickelte Lichtmenge bestimmen und aus dieser die mittlere sphärische Lichtstärke berechnen. Der Quotient aus der mittleren sphärischen Lichtstärke und dem Energieverbrauch ergibt den spezifischen Verbrauch, den Verbrauch für eine Kerze. In der folgenden Zahlentafel sind für die vorher erwähnten Lichtquellen die kennzeichnenden Werthe zusammengestellt. Es ist daraus zu erkennen, dass die elektrischen Lichtquellen die günstigste Umsetzung der aufgewendeten Energie für Licht aufweisen. Das elektrische Bogenlicht steht obenan.

	Lichtstärke		stündlicher Verbrauch	stündlich entwickelte Wärme w	Quotient w NK _{sphär.}	Kosten für die Brennstunde Pfg.	Kosten für die Kerzenstunde Pfg.
	wagrecht NK	sphärisch NK					
Petroleumlicht	14,8	13,2	48,6 g	480	36,4	1,09	0,083
Spiritusglühlicht	65,3	42,9	129 "	698	16,3	3,78	0,088
Auer-Licht	73,8	52,3	112,3 l	573	11,0	1,39	0,027
Lucas-Licht	581	411	630 "	3210	7,82	7,78	0,019
Hydro-Press-Gaslicht	303	214	272 "	1887	6,48	3,86	0,018
Millenniumlicht	1500	1060	1200 "	6120	5,77	14,8	0,014
Kohlenfaden-Glühlicht }	43,8	34,6	104 Watt	89,8	2,6	4,16	0,12
	18,8	12,8	59 "	51,0	3,99	2,36	0,18
Osmiumlicht	42,3	31,4	48,7 "	42,1	1,34	1,95	0,062
Nernst-Licht	184	113	213 "	184	1,63	8,52	0,075
Bogenlicht	—	400	440 "	380	0,95	17,6	0,044
Flammenbogenlicht	—	1880	440 "	380	0,202	17,6	0,0094
Mensch	—	—	—	75	—	—	—

Es würde indessen falsch sein, hieraus ohne Weiteres einen Vergleich der Lichtquellen hinsichtlich ihrer praktischen Brauchbarkeit herzuleiten. Es kommt darauf an, welchen Zwecken und Anforderungen das Licht zu dienen hat, und dazu ist die günstigste Umsetzung der Energie allein nicht ausschlaggebend. Viel wichtiger werden in den meisten Fällen die Kosten sein, die für die Brennstunde aufzuwenden sind. Diese sind in der sechsten Spalte zusammengestellt. Dabei sind

folgende Einheitspreise angenommen: 1 l Petroleum = 20 Pfg.; 1 l Spiritus = 25 Pfg. ¹⁾; 1 cbm Gas = 12,35 Pfg.; 1 KW-st = 40 Pfg. Auch sind unter den Preisen nur die Ausgaben für den Brennstoff bez. die verbrauchte Energie ohne Berücksichtigung der Ausgaben für Verzinsung, Abschreibung, Unterhaltung und Bedienung der Lichtquellen angegeben.

Zündmittel.

Zur Herstellung einer Zündmasse für Zündhölzer empfiehlt die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron (D.R.P. Nr. 153 188) solche Schwefelphosphorverbindungen, welche nebenbei Metall enthalten, also die Hypothiophosphite und Thiophosphite. Diese Phosphite enthalten keinen freien Phosphor, entzünden sich gut in der Zündmasse und haben vor anderen für den gleichen Zweck verwendeten Phosphorverbindungen den Vorthail, dass sie sich mit Wasser nicht zersetzen, so dass sie auch dann wirksam bleiben, wenn sie in feuchten Räumen feucht geworden oder gar direct mit Wasser in Berührung gekommen sind. Die solche Thiophosphite enthaltende Zündmasse ist, wenn sie nass geworden und wieder getrocknet ist, genau so wirksam wie vorher. — Ein Gemisch von 150 Th. Zinkhypothiophosphit, 200 Th. Kaliumchlorat, 60 Th. Eisenoxyd wird mit einer wässrigen Lösung von Leim in bekannter Weise zu einem Brei angerührt und dann in bekannter Weise weiter behandelt. — Ein Gemisch von 30 Th. Zinkthiophosphit, 60 Th. chlorsaurem Kali, 5 Th. Zinkoxyd, 3 Th. Gips, 5 Th. Kreidepulver, 10 Th. Glaspulver wird mit einer wässrigen Lösung von Leim zu einem Brei angerührt und dann in bekannter Weise weiter behandelt. — Die Hypothiophosphite und die Thiophosphite werden folgendermaassen dargestellt: Rother Phosphor, Schwefel und Schwefelmetall werden in dem theoretischen Verhältniss vermischt. Diese Mischung wird vermittels einer Schnecke nach und nach in einen heizbaren, geschlossenen, mit Rührwerk und Ableitungsrohr versehenen gusseisernen Kessel eingetragen, wobei die Temperatur allmählich auf 450° gesteigert wird. Hauptsache dabei ist gutes Durchrühren, da dadurch ein gleichmässiges Product erhalten und ein Erhitzen auf noch höhere Temperatur unnöthig wird. Während der Operation und des Erhaltens wird selbstverständlich Kohlensäure durch den Apparat geleitet. Zur Herstellung der Hypothiophosphite und Thiophosphite für die Zündmasse eignen sich besonders: Antimonsulfid, Eisensulfid, Kupfersulfid, Zinksulfid.

Zündmasse für Sicherheitszündhölzer. Nach Th. Mynett (D. R. P. Nr. 151 033) wird chlorsaures Kali, dem ein geringer Zusatz von überchlorsaurem Kali beigelegt werden kann, mit Sägespänen gut durchmischt und das Gemisch mit Braunsteinpulver, Glas- oder Ziegelmehl und Ultramarin innigst vermengt. Die Masse wird darauf mit einer

1) 1 l Spiritus kostet jetzt aber 40 Pfg.

verdünnten Lösung von Gummi arabicum in Wasser zu einem Brei angerührt. 1000 g chlorsaures Kali, 100 g überchlorsaures Kali, 100 g Sägespäne getränkt mit 75 g Terpentinöl, 100 g Braunstein, 80 g Ziegelmehl (Glasmehl), 80 g Ultramarin und Gummiwasser so viel, wie zur Erreichung der gewünschten Consistenz des Breies erforderlich ist. Die Masse zündet an den gewöhnlichen Reibflächen für die sog. schwedischen oder die Sicherheitszündhölzer.

Zur Herstellung phosphorfreier, überall fangender Zündhölzer empfiehlt G. Kassner (Chemzg. 1904, 1130) Calciumplumbat. — W. Jettel (das. S. 1272) bestreitet die Schädlichkeit der Phosphorzündhölzchen und hält das von der Regierung angekaufte Schwiening'sche Patent betr. „Triumphholz“ für unannehmbar.

II. Gruppe.

Metallgewinnung.

Eisen.

Untersuchungsverfahren. Probenehmen in metallurgischen Betrieben bespricht ausführlich E. Juon (Z. angew. 1904, 1571).

Oxydation der Eisenoxydulsalze. L. de Koninck (Bull. Assoc. 1904, 90) empfiehlt, wenn Eisen mit Zinnchlorür bestimmt werden soll, Chlorate und Permanganat, bei der Acetatmethode (Trennung von Mangan) Salpetersäure. Brom ist dann vorzuziehen, wenn Mangan gleichzeitig gefällt werden soll.

Die Bestimmung von Eisen und Trennung desselben von Zirkon mit Nitrosonaphtol bespricht G. v. Knorre (Z. angew. 1904, 641).

Zur Bestimmung von Eisen mit Permanganat empfiehlt G. Lunge (Z. angew. 1904, 265) Oxalsäure zur Titerstellung, ferner Blumendraht, — Dupré (das. S. 815) Elektrolyteisen oder bequemer Einstellung auf Jod nach Volhard. — A. Skrabal (Z. anal. 1904, 97) empfiehlt zur Herstellung des Elektrolyteisens Eisenalaun. — Kühling (Chemzg. 1904, 612) verwendet Tetraoxalat.

Zur colorimetrischen Bestimmung des Kohlenstoffs im Stahl muss nach H. C. Boynton (Iron Steel Mag. 1904) vorher der Härtungskohlenstoff durch sorgfältiges Ausglühen in Carbid übergeführt werden. (Vgl. Stahleisen 1904, 1070.)

Zur colorimetrischen Kohlenstoffbestimmung will G. Auchy (J. Amer. 25, 999) 1 g der Probe in 20 cc Salpetersäure, welche auf 0° gekühlt wurde, lösen, weiter kühlen, auf 25 cc mit kaltem Wasser auffüllen und nun die Färbung vergleichen.

Zur Bestimmung von Kohlenstoff und Schwefel in Eisen und Stahl ändert A. Müller (Z. angew. 1904, 1453) den Apparat von Corleis dahin ab, dass er als Verbrennungsröhre eine Platinschleife anwendet. Diese Platinwinkelcapillare (Fig. 78 u. 79 S. 122) besteht aus einem U-Rohr von Platin, welches zwischen den beiden Schlauchansätzen durch eine Mittelversteifung verstärkt ist. Die

Capillare schliesst sich unmittelbar an den Entwicklungskolben an; ihre Erhitzung erfolgt durch einen Bunsenbrenner mit Breitbrenneraufsatz. Die Winkelcapillare

Fig. 78.

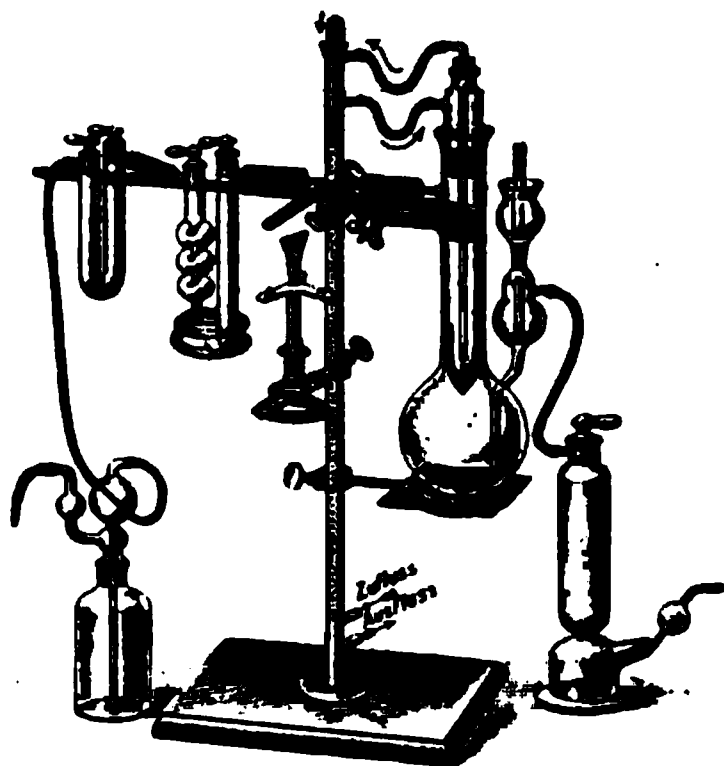
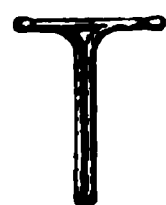


Fig. 79.



wird durch ein Stück Gummischlauch mit einem Trockenrohr verbunden. Letzteres, eine Vereinigung der Winkel'schen Schlange mit einem U-Rohr, wird in seinem schlangenförmig gewundenen Theil mit wenigen cc Phosphorschwefelsäure beschickt, während der obere cylindrische Theil des Rohres (in dem der Capillare abgewandten Schenkel) eine kleine Menge Phosphorpentoxyd, zwischen Glaswolle vertheilt, enthält. Die Trock-

nung der Gase in diesem Rohr ist eine vollkommene, und eine Neufüllung ist nur selten nöthig. — An das Trockenrohr schliessen sich als Absorptionsapparate Natronkalkröhren an. Zum Träger sämtlicher Röhren dient der nach hinten verlängerte Kolbenhalter. Damit man in der Lage ist, zwei Natronkalkröhren bequem hintereinander anzubringen, lässt sich der Kolbenhalter durch Einschieben eines 17 cm langen Stückes Rundeisen rückwärts verlängern. Das erforderliche Kühlwasser wird von unten her in das Rohrstativ eingeleitet und fliesst oben durch ein angebrachtes Röhrchen in den Kühler. Vom Kühler fliesst das Wasser in das Stativ zurück und wird unten zum Abfluss abgeführt. — Derselbe Apparat dient zur Bestimmung des Schwefels im Eisen.

Kohlenstoffbestimmung in Eisen und Stahl. Um das Sintern bez. Schmelzen der Probe bei der Verbrennung im Sauerstoff zu verhindern, vermischt sie L. Dufty (Chem. N. 87, 287) vorher mit frisch geglühter Magnesia oder Thonerde und erhitzt im Porzellanrohr im Sauerstoffstrome.

Zur Bestimmung des Schwefels im Eisen wird nach H. B. Pulsifer (Chem. N. 90, 230) die Probe in Chlorsäure, Fluorwasserstoffsäure und Salzsäure gelöst; der Rückstand abfiltrirt, mit Natriumsuperoxyd geschmolzen und die Schmelze in Wasser und Chlorwasserstoffsäure gelöst. Die Fluorwasserstoffsäure des ersten Filtrates wird durch Kochen vertrieben, beide Lösungen werden vereinigt und der Schwefel als Baryumsulfat gefällt.

Zur Bestimmung von Schwefel im Roheisen wird nach L. Fricke (Stahleisen 1904, 891) die Probe in Salzsäure gelöst, das entweichende Gas in Cadmiumacetatlösung geleitet, das gefällte

Schwefelcadmium in Jodlösung und verdünnter Salzsäure gelöst und mit Thiosulfat zurücktitriert.

Zur Bestimmung des Schwefels im Eisen wird nach S. Knight (J. Amer. 1904, 84) die Probe mit 1 g Eisen (durch Wasserstoff reducirt), dessen Schwefelgehalt zuvor bestimmt ist, gemischt, in einen kleinen Porzellantiegel gebracht und mit noch 1 g Eisen bedeckt. Darauf wird eine Scheibe Filtrirpapier gelegt, der Deckel aufgesetzt und 10 Minuten der stärksten Hitze des Gasgebläses ausgesetzt. Nach Erkalten wird der Tiegelinhalt im Gasentwickelungsapparate mit Salzsäure behandelt. Das entwickelte Gas wird in ammoniakalischer Lösung von Cadmiumchlorid aufgefangen und diese mit Jodlösung von bekannter Stärke titriert.

Zur Bestimmung des Siliciums im Eisen löst J. Thill (Z. anal. 1904, 552) 1 bis 2 g der Probe in 50 bis 70 cc einer Mischung von 1 l conc. Schwefelsäure, 1 l Wasser, 1 l Salpetersäure (1,40) und einer Lösung von 240 g Salmiak in 1 l Wasser, kocht bis zum Erscheinen der Schwefelsäuredämpfe, verdünnt und filtrirt die Kieselsäure ab.

Hochprocentiges Ferrosilicium kann man nach Haas (Stahleisen 1904, 1315) mit einer concentrirten Lösung von Kupferammoniumfluorid in Lösung bringen.

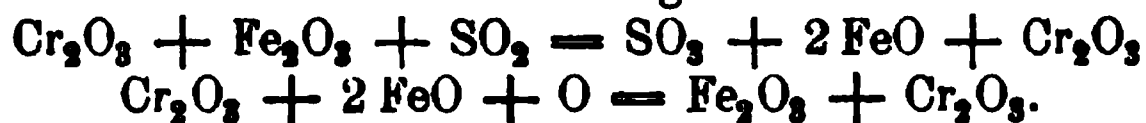
Untersuchung von Ferrochrom. Nach E. Jaboulay (Rev. chim. 1904, 581) wird zur Bestimmung des Kohlenstoffs die Probe im Sauerstoffstrome erhitzt, die Kohlensäure in ammoniakalische Chlorbaryumlösung geleitet. Eine andere Probe wird zur Bestimmung von Chrom, Eisen und Silicium mit 20 Th. Kaliumsulfat geschmolzen, nochmals mit Schwefelsäure befeuchtet und geschmolzen, gelöst und mit Ammoniak gefällt. Zur Bestimmung von Mangan und Schwefel wird mit Natriumsuperoxyd geschmolzen.

Zur Bestimmung von Chrom im Stahl wird nach E. Jaboulay (Rev. chim. 6, 468) die Probe in Salpetersäure gelöst, kochend mit Permanganatlösung versetzt, so dass Mangansuperoxyd im Ueberschuss bleibt, mit Wasser verdünnt, mit gemessenem Wasserstoffsuperoxyd versetzt und mit Permanganat zurücktitriert.

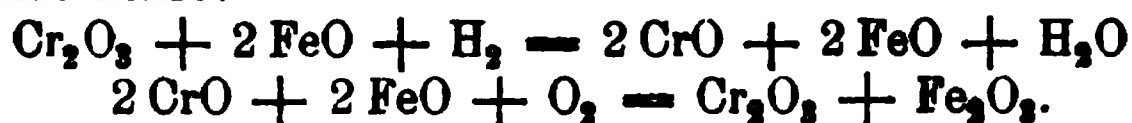
Für die Wolframbestimmung im Stahl löst E. Kucklin (Stahleisen 1904, 27) 2 g Stahl in einem Gemisch aus gleichen Theilen Schwefelsäure (1,84) und Phosphorsäure (1,70) und der dreifachen Wassermenge. Man setzt zeitweilig je 3 cc Kaliumpermanganatlösung zu, so dass immer eine Rosafärbung bestehen bleibt. Die erkaltete Lösung bringt man in einen Messkolben und benutzt zur Titration die Hälfte davon, zu welcher man noch etwa 200 cc Schwefelsäure (1:3) und 40 g Zinkspäne setzt. Schliesslich erhitzt man. Hat die Lösung eine Färbung wie Portwein, so lässt man im Kohlensäurestrom erkalten. Nach dem Erkalten bez. nach dem Abfiltriren des Zinks titriert man mit Permanganat bis zur Rosafärbung. Man bestimmt auf diese Weise, wie viel Eisen und Wolframoxyd zusammen von dem Oxydationsmittel ver-

braucht wird. In der andern Hälfte bestimmt man nach Reinhardt oder mit Zinnchlorür und Jod, wie viel Permanganat für Eisen verbraucht wird, und erhält aus der Differenz die vom Wolfram verbrauchte Menge. Der Eisentiter mit 2,0754 multiplicirt gibt den Wolframtiter.

Oxydimetrische Bestimmung von Chrom und Eisen nebeneinander. Nach B. Glasman (Z. anal. 1904, 506) versetzt man die Lösung von Chromeisen u. dgl. mit Schwefligsäure, verjagt den Ueberschuss und titirt mit Permanganat:



Dann wird mit Zink und Schwefelsäure erwärmt und wieder mit Permanganat titirt:



Die Differenz ergibt den Chromgehalt.

Maassanalytische Bestimmung des Mangans. L. de Koninck (Bull. Assoc. 1904, 56) bestätigt, dass die Umsetzung zwischen Kaliumpermanganat und Mangansalz in neutraler Lösung nach der Gleichung



Zur Bestimmung von Mangan leitet P. Jannasch (Ber. deutsch. 1904, 3111) in die mit Essigsäure angesäuerte Lösung von Ammonium-Mangansulfat ozonisirten Sauerstoff.

Zur Manganbestimmung werden nach H. Lüder (Z. angew. 1904, 422) 4 g Eisen in 50 cc Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. gelöst, zuletzt unter Aufkochen. Die Lösung wird ohne vorherige Filtration mit ungefähr 400 cc Wasser verdünnt und mit 40 cc Schwefelsäure (spec. Gew. 1,18) und 50 cc Ammoniumpersulfat (120 g im Liter) versetzt. Nach halbstündigem starken Kochen wird die Flüssigkeit durch Einstellen in kaltes Wasser abgekühlt und zu der erkalteten Lösung 15 cc einer Wasserstoffsuperoxydlösung gesetzt, von der 10 cc 9,4 cc der Kaliumpermanganatlösung entsprechen. Diese Einstellung der Wasserstoffsuperoxydlösung durch Kaliumpermanganat muss täglich wiederholt werden, da die Wasserstoffsuperoxydlösung nicht titerbeständig ist. Nach vollständiger Auflösung des Mangansuperoxydniederschlags wird der Ueberschuss an Wasserstoffsuperoxyd mit Kaliumpermanganat zurücktitirt.

Zur Bestimmung des Mangans in Eisen und Stahl werden nach H. Walters (J. Amer. 25, 392) 0,2 g Stahl mit 10 cc Salpetersäure (1,20) heiss gelöst und bis zur Entfernung aller Stickoxyde erhitzt; dann werden 15 cc Silbernitratlösung (1,33 g in 1000 cc) und 0,5 g Ammoniumpersulfat hinzugefügt und die Lösung bis zum Beginn der Oxydation erhitzt. Von Eisenproben wird 1 g mit 30 cc Salpetersäure gelöst. In den so erhaltenen Lösungen wurde nach dem Erkalten das entstandene Permanganat bestimmt, und zwar: 1. colori-

metrisch, 2. durch Titration mit arseniger Säure nach Fällung des überschüssigen Silbers, 3. durch Titration mit arseniger Säure bei Gegenwart von Silber, 4. durch Titration mit Wasserstoffsuperoxyd. Die erhaltenen Resultate aller vier Versuchsreihen stimmten gut überein.

Elektrolytische Bestimmung von Mangan. J. Köster (Z. Elektr. 1904, 553) verwendet als Anode eine gut mattirte Schale aus Platiniridium, als Kathode eine Platinelektrode, welche mit etwa 600 bis 700 Umdrehungen im Elektrolyten rotirt. Der Elektrolyt (etwa 110 bis 130 cc Flüssigkeit) enthält ausser dem Mangansalz (nicht Chlorid) 5 bis 10 g Ammoniumacetat, 2 bis 3 g Chromalaun, und einige cc Alkohol. Die Elektrodenspannung darf etwa 7 Volt bei einer Stromdichte $ND_{100} = 4$ bis 4,5 Amp. betragen. Bevor man den Strom einschaltet, erhitzt man die Lösung auf 75° und entfernt dann die Flamme. Sollte die Temperatur während der Elektrolyse über 85° steigen, so fügt man etwas kaltes Wasser hinzu. Um festzustellen, ob alles Mangan ausgefällt ist, füllt man mit Wasser auf. Wenn sich auf den blanken Stellen der Schale, welche von der Flüssigkeit benetzt werden, innerhalb 5 Minuten keine Braunfärbung mehr zeigt, so ist die Abscheidung vollendet. — Nach dem zweiten Verfahren enthält der Elektrolyt das Mangansalz (nicht Chlorid), 10 g Ammoniumacetat und etwa 10 cc 96proc. Alkohol. Die Stromdichte und Elektrodenspannung sind nach der etwa vorhandenen Manganimenge zu wählen. Sollen 0,2 g Mangan oder weniger abgeschieden werden, so darf die Stromdichte $ND_{100} = 4$ bis 4,5 Amp. bei 7 bis 8 Volt Spannung betragen. Ist mehr Mangan zugegen, so elektrolysire man bei nur 2 Amp. und 4 bis 5 Volt, da sonst der Niederschlag in Folge der starken Gasentwicklung leicht abblättert. Während der Elektrolyse muss eine Temperatur zwischen 75 und 85° innegehalten werden. Ist mehr als 0,3 g Mangan vorhanden, so kann man bei keiner der beiden Methoden mit Sicherheit auf einen vollkommen haftenden Niederschlag rechnen.

Zur Bestimmung von Molybdän im Molybdänstahl löst Cruser (J. Amer. 1904, 675) 1 g der Probe in 80 cc eines Gemisches aus 50 cc conc. Salpetersäure, 15 cc conc. Schwefelsäure und 150 cc Wasser, erhitzt bis Schwefelsäuredämpfe auftreten, verdünnt mit Wasser und fällt das Molybdän mit Schwefelwasserstoff.

Zur Stickstoffbestimmung in Eisen und Stahl löst H. Braune (Oesterr. Bergh. 1904, 491) die Probe mit Salzsäure, so dass sich Chlorammon bildet. Dann wird mit Natron destillirt und das Ammon im Destillat mit Nessler'schem Reagens colorimetrisch bestimmt.

Zur Kugeldruckprüfung empfiehlt A. Ohnstein (Stahleisen 1904, 399) den Huber'schen Apparat; Bemerkungen dazu (das. S. 647 u. 1183).

Gase im Roheisen. E. Munker (Stahleisen 1904, 23) untersuchte die beim Giessen von Roheisen entweichenden Gase. Beim Giessen von Puddeleisen, welches dünnflüssig war, ergaben die Analysen:

	Eisen			Gas		
	Si	Mn		H	CO	CO ₂
Weiss .	0,4 bis 0,7	2 bis 3,5		10 bis 39	11 bis 28	1 bis 7
Melirt .	0,7 „ 10	3,5 „ 4,0		8 „ 12	17 „ 24	1 „ 4
Grau .	1 „ 2	4 „ 6,5		18 „ 48	6 „ 20	0,4 „ 7

Dickflüssiges Giessereieisen mit 2 bis 3,5 Proc. Silicium und 0,4 bis 0,8 Proc. Mangan ergab 2 bis 10 Proc. Wasserstoff, 0,4 bis 16 Proc. Kohlenoxyd, 6 bis 12 Proc. Kohlensäure. Darnach scheint nicht die chemische Zusammensetzung, sondern der Flüssigkeitsgrad des Eisens maassgebend für die Gasentwicklung des Eisens beim Giessen zu sein. — Das beim Anbohren von festem Eisen erhaltene Gas bestand wesentlich aus Wasserstoff.

Einheitliche Grundsätze für die Prüfung von Gusseisen besprach Leyde auf der Hauptversammlung des deutschen Verbandes für die Materialprüfung der Technik (Z. Ingen. 1904, 169). Wie bei der Bronze, so hat man auch beim Gusseisen eine zu Krystallen erstarrende Masse; der Uebergang der sichtbaren Krystalle in die scheinbar amorphe Grundmasse ist häufig in Sauglöchern zu sehen. Phosphorreiche englische Eisen zeigen hier erbsengrosse Bündel kleiner Krystalle, edlere Eisenmarken bilden in Drusen die bekannten „Tannenbäumchen“. Kommt nun bei langsamer Erstarrung zu dieser Krystallbildung hinzu, dass sich der Kohlenstoff als Graphit ausscheidet und zwischen die Flächen von Krystallen lagert, so entstehen kleine Strecken im Eisen, welche gar keine Verbindung miteinander haben. Daher ist das grobkörnige Eisen von geringerer Festigkeit als das feinkörnige. Naturgemäss erstarrt ein dicker Gusseisenkörper langsamer als ein dünner; er wird in Folge dessen gröbere Krystalle zeigen als ein dünnerer Körper, wenn schon gleichzeitig aus gleichem Material gegossen. So würde ein mittelmässiges Maschinen-gusseisen (mit 2,3 Proc. Si, 0,08 S, 0,7 Mn, 0,6 P) schätzungsweise in der Mitte eines Stückes von

400 mm Wandstärke	4	bis	5 mm Krystallgrösse zeigen
200	„	2	„ 3 „
100	„	1	„ 2 „
50	„	0,5	„ 1 „
10	„	0,25	„ „

Mit dieser Korngrösse ändert sich naturgemäss auch die Festigkeit. Man kann danach aus derselben Pfanne ein dickes Stück giessen, welches wenig Festigkeit hat, vielleicht im Innern hohl und verzogen ist, ferner ein mittelstarkes Stück, das allen Anforderungen genügt, und schliesslich ein ganz schwaches, das weiss und zur Bearbeitung zu hart wird, vielleicht schon im Sande springt. — Die Aufgabe des Eisengiessers ist es, bezüglich der Festigkeit und der Abmessungen für jedes Gussstück ein besonderes Eisen mit möglichst kleinem Korn zu mischen. Ueber die Grenzen dieser Möglichkeit mit Berücksichtigung des Schwindens, des Nachsinkens, der Schreckung und Sprödigkeit ist hier nicht der Platz, Weiteres auszuführen. — Demnach können Normalprobestäbe einer ein-

zigen Abmessung, etwa $1000 \times 30 \times 30$ mm, wie bislang gebräuchlich, nur für eine ganz beschränkte Gruppe von Gussstücken annähernd gleicher Abmessungen Werth haben. Hat z. B. ein Werk mit dem Gusse schwerer Walzwerkständer von durchschnittlich 150 mm Wandstärke zu rechnen, und freut es sich über eine Zugfestigkeit von 24 k im Probestabe von 30×30 mm, so kommt das Gussstück dagegen vielleicht nur auf 12 bis 15 k. So ist ferner ein Fall bekannt, wo die Festigkeit der 50 mm starken Wand eines etwa 15 Jahre im Betrieb gewesenen Cylinders eines Dampf-accumulators an der Innenwand 10, in der Mitte 8, an der Aussenwand 12 k/qmm Zugfestigkeit zeigte. Das Korn war in der Mitte ganz grob, zum Theil versogen; ein aus derselben Pfanne gegossener Probestab von 30×30 mm hätte immerhin auf 18 bis 20 k Zugfestigkeit geschätzt werden können. Wollte man nun gar solchen 30 mm-Probestab als Maassstab für die Güte einer Hartwalze von 500 mm Dmr. giessen, so würde er ganz weiss und spröde wie Puddeleisen sein und durchaus kein Bild von dem Material in der Walze geben, das durch langsames Erstarren zu richtigem, feinkörnigem und gut zu bearbeitendem grauem Eisen wird. — Danach empfiehlt es sich, zur vergleichenden Werthschätzung der Eisenfestigkeiten verschiedener Giessereien vor allem auf die Aehnlichkeit der Production Rücksicht zu nehmen, ganz besonders bezüglich der Wandstärken. Wie verschieden Korn und Festigkeit gleichen Materiales sein können, ist leicht zu sehen, wenn man aus einer Pfanne in eine Form gleichzeitig verschiedene Stäbe von 10 bis 150 mm Stärke giesst; alle werden, wenn schon bei gleicher Temperatur gegossen, untereinander in Korngrösse und in Festigkeit völlig verschieden sein. — Hiernach müssten sich Normalprobestäbe für Gusseisen von 10, 20, 30, 40, 60, 80, 100, 150 mm Dmr. gut bewähren, oder, wie von anderer Seite vorgeschlagen wird, von 25, 45, 70, 100 mm Dmr., je nach den Wandstärken des Eisens, für dessen Werth der Probestab einen Anhalt geben soll. — Für Bruchproben kommt neben den Querschnittsmaassen der Probestücke noch ihre Auflagerentfernung in Betracht. Wie bislang der Normalstab von 30×30 mm bei 1 m Auflagerweite gebrochen wurde, so empfiehlt es sich, ein festes Verhältniss zwischen Querschnitt und Länge des Stabes festzustellen. Mit Rücksicht auf die giesstechnischen Schwierigkeiten würde eine Auflagerentfernung gleich dem 20fachen Querschnittsmaass angebracht sein. Im Uebrigen kann man ohne Weiteres dem Vorschlag eines Ausschusses des Vereines deutscher Eisengiessereien zustimmen, wonach die Stäbe 1) mit runden Querschnitten, 2) steigend in getrockneten Formen, 3) bei gewöhnlicher Giesstemperatur zu giessen sind und 4) im Sand erkalten sollen. — Dagegen ist es erstrebenswerth, sich in der Praxis von Zerreißversuchen ganz frei zu machen, da ein Stab stets an der Stelle zerreißen muss, wo er am allerschwächsten ist, sei es durch kleinste Gussfehler, durch eine Luftblase, durch kleinste Versaugung in der Nähe des Giesskopfes, oder, was das Wichtigste ist, durch die zufälligen Querlagerungen grösserer Krystallflächen. Bei Biegeproben wird dagegen der Bruch nahe der Mitte stattfinden, unbekümmert darum, wo

sich in der ganzen Ausdehnung des Stabes die beim Giessen nicht vermeidlichen Zufälligkeiten eingestellt haben mögen; es ist sehr unwahrscheinlich, dass sich diese schwächste Stelle zufällig gerade im Angriffspunkte der Last finden sollte. Ein sehr wichtiger Umstand bei Beurtheilung des Gusseisens, seine Elasticität, lässt sich bei Biegeproben sehr gut, bei Zerreissproben gar nicht feststellen, mindestens nicht bei den in der Praxis brauchbaren Maschinen. Bei einem Stabe von $600 \times 30 \times 30$ mm lässt sich eine messbare elastische Durchbiegung von rund 15 mm und etwa eine bleibende Durchbiegung von 4 mm beobachten, wogegen sich bei einem Zerreissstabe halber Länge eine für den praktischen Betrieb nicht messbare Dehnung zeigen würde. Abgesehen von der Unsicherheit der Ergebnisse spricht gegen die Zerreissproben der grössere Aufwand an Zeit für die Proben und an Geld für die Herstellung der Probestäbe. — Dagegen ist es wichtig, die Festigkeit des Gusseisens gegen Stoss zu bestimmen. — Da es beim Gusseisen vielfach weniger auf Festigkeit und Zähigkeit ankommt, als vielmehr auf Härte oder Weichheit bei dichtem Gefüge, so hat man mit Erfolg zu täglichen, schnellen Härtebestimmungen Bohrmaschinen benutzt. Diese Maschinen geben selbständig auf Diagrammen die Umlaufzahl des Bohrers und die Tiefe der Bohrung an, so dass man im Vergleiche mit einer Bohrcurve von vorräthigem Normal-eisen, je nachdem die Curve des Probestabes steiler oder flacher verläuft, grössere Härte oder Weichheit bestimmen kann. Die Härte des Normal-eisens wird hierbei zu 100 angenommen. — Eine andere Prüfung auf Härte verdient hier Erwähnung, obgleich sie nur beschränkt Anwendung finden kann. Wie vorher bemerkt, ist das Gusseisen bei schnellerer Erkaltung feinkörniger und fester als bei langsamem Erstarren; also sind die äusseren Schichten jeden Gussstückes feinkörniger und härter als die inneren Schichten. Aus diesem Grunde haben Kugeldruckproben und Diamantritzproben für Gusseisen nur Werth, wenn es darauf ankommt, die Härte der Oberfläche kennen zu lernen. Dagegen zeigt die Bohrprobe die Härte in jeder Schicht des Probestückes. — Wie nun Eisen gleicher chemischer Beschaffenheit, d. h. von gleichen Bestandtheilen, verschiedenes Korn und damit verschiedene Härte und Festigkeit zeigt, je nach seinen verschiedenen Wandstärken, je nachdem es schnell oder langsam erstarrt, je nachdem es viel oder wenig Graphit ausscheidet, so deutet im entgegengesetzten Falle bei gleichen Wandstärken eine ungleiche Härte und Festigkeit auf ungleiche Bestandtheile des Eisens hin. — Aufgabe der Giesserei ist es nun, für bestimmte Wandstärken und für bestimmte Zwecke das geeignete Roheisen so zu setzen, dass Korn und Festigkeit den Anforderungen entsprechen. Wie es im Allgemeinen feststeht, dass unter sonst gleichen Verhältnissen schwache Stücke viel Silicium brauchen, dicke Stücke wenig, um für beide die richtige Körnung zu erhalten, so ist bei der Gattirung dafür zu sorgen, dass für jede Art von Gusstheilen die hierzu nöthigen Bestandtheile in den Ofen kommen, vorzüglich Silicium. Dagegen ist es nicht angängig, aus dem Si-Gehalt allein oder aus der vorhandenen Beimengung irgend eines andern Stoffes allein mit Sicherheit

Schlüsse auf die mechanische Beschaffenheit des Eisens zu ziehen. Die Lösung der Frage, ob es nicht rathsam sei, die chemische Analyse zum Maassstabe der Werthschätzung von Gussstücken heranzuziehen, ist wohl daran gescheitert, dass der Stoffe zu viele sind, die wir als Beimengungen des Gusseisens kennen, und die schon in geringen Spuren wesentlichen Einfluss auf das Eisen üben. Es kommt aber bei der mechanisch-technischen Verwendung von Gusseisen nur auf seine mechanischen Eigenschaften an. So bleibt die chemische Zusammensetzung des Eisens im Allgemeinen nur von Interesse für den Giesser, während es dem Abnehmer gleichgültig sein kann, woraus das gelieferte Eisen besteht — wenn es nur seinem Zweck entspricht. Ob dies der Fall ist, wird bei seiner Verwendung als Constructionstheil, sei es im Hochbau oder im Maschinenbau, durch mechanisch-technische Versuche festzustellen sein, durch Proben auf Biegung, Bruch, Härte, Dehnung, Druck, Sprödigkeit, unter Umständen auch auf Zerreißung, und gebotenfalls auch bei verschiedenen Temperaturen. — Sollen chemisch-technische Eigenschaften in Betracht gezogen werden, z. B. Haltbarkeit gegen Säuren u. dgl., so ist es nicht ausgeschlossen, dass geringe Beimengungen fremder Bestandtheile schon beachtenswerthe Einflüsse üben. Dieses Kapitel ist bisher wenig erschlossen; jedoch ist anzunehmen, dass der dichte Guss der Säure und den Alkalien besser widersteht als der lockere, so dass auch hier eine Rückkehr zu mechanischen Prüfungen, die vielleicht auf Dichtigkeit auszudehnen wären, genügen würde. Die Fremdstoffe, welche im Gusseisen bisher fast ausschliesslich die Beachtung der Giesser gefunden haben, sind C, Si, S, Mn und P. Diese Stoffe treten in verschiedenen Giessereieisen und in den dem Gusseisen hier und da für besondere Zwecke zugesetzten Spiegeleisen und Puddelleisen in recht verschiedenen Mengen auf, etwa

C	mit 2,5	bis 4,5	Proc.
Si	„ 0,15	„ 6,0	„
S	„ Spur	„ 0,1	„
Mn	„ 0,50	„ 6,9	„
P	„ 0,15	„ 2,0	„

Wollte man hiernach im fertigen Gusse bestimmte Grenzwerte für einzelne Bestandtheile fordern, so wäre damit für die mechanischen Eigenschaften nichts gesichert, da gebotenfalls die schlechten Wirkungen des einen Elementes durch die Gegenwart eines andern verringert oder aufgehoben werden können. Die Zahl der Variationen ist bei obigen 5 Elementen so gross (manchmal treten noch andere wie As und Ti hinzu), dass die veröffentlichten Analysen über recht gut befundene Güsse in weiten Grenzen schwanken, und dass keine Sicherheit geboten wird, wenn dieses oder jenes Element allein in den Vordergrund gestellt wird. Ein an einem Orte gegossenes Eisen mit hervorragend guten Eigenschaften ist schwerlich an einem andern Platz in ganz gleicher Zusammenstellung zu erblasen, da man nicht die verschiedenen Eisenmarken, welche zur Nachbildung des Musters nothwendig wären, sämmtlich zur Verfügung

hat oder sich aus wirthschaftlichen Rücksichten nicht verschaffen kann. Rechnet man einen vorschriftlichen Gehalt an Si genau nach, so wäre es ein Zufall, wenn sich zugleich S, Mn, P aus vorhandenen Eisenmarken in gleicher Menge einstellten wie bei dem Mustereisen. Ganz besonders aber ist zu berücksichtigen, dass die Hochofenwerke selber nur in gewissen Grenzen für die Zusammensetzung ihres Eisens Gewähr leisten können, da nur in seltenen Fällen mehrere Abstiche hintereinander ganz gleich sind. Hier hilft dem Giesser einzig und allein das Analysiren jeder eingehenden Wagenladung und danach die Verrechnung der wesentlichsten Gehalte des Rohstoffes, unter Verzicht auf Genauigkeit bei den Elementen von untergeordneter Bedeutung, aber natürlich unter Berücksichtigung der Veränderungen des Eisens beim Schmelzen. Auch der letztere Vorgang hat grossen Einfluss auf das Eisen und ist abhängig von der Art der gebrauchten Koks und von der Menge des zugeführten Windes. (Vgl. J. 1879, 72.)

Festigkeit und Structur des Gusseisens bespricht auch O. Leyde (Stahleisen 1904, 94).

Vorschriften für die Lieferung von Gusseisen wurden vom Verein deutscher Eisengiessereien aufgestellt. (Stahleisen 1904, 1255.) Dabei wurde dem Gesichtspunkte, nicht über das nöthige Maass hinauszugehen, Rechnung getragen. So fordert z. B. die Gusswaarenklasse a (Maschinenguss von sehr hoher Festigkeit) nur eine Biegefestigkeit von 36 k auf 1 qmm, während Untersuchungen Festigkeitsziffern in Höhe von 44 bis 51 k nachweisen. Bei den Leitungsröhren für Dampfdruck über 8 Atm. ist die Biegefestigkeitsziffer 34 k eingesetzt, weil das Gusseisen bei höherer Festigkeit Neigung zum Hartwerden zeigt, jedoch im vorliegenden Falle vornehmlich auf Zähigkeit und Beweglichkeit in der Dehnung bei verschiedenen Temperaturen Rücksicht zu nehmen ist. Andererseits entsprechen die eingesetzten Festigkeitsziffern für Bau-, Säulen- und Röhrenguss den Leistungen, welche die Eisengiesser erfüllen, und den Anforderungen, welche die Verbraucher befriedigen können. Bei der Bestimmung der Festigkeitsziffern sind die Ergebnisse der vergleichenden Untersuchungen berücksichtigt, welche mit Probestäben von 30 qmm und 1 m Messlänge aus denselben Schmelzen ausgeführt sind. Diese Untersuchungen ergaben:

Bei Maschinenguss von mittlerer	Festigkeit	28	} k auf 1 qmm
„ „ „ hoher	eine Biege-	32	
„ „ „ sehr hoher	festigkeit	36	
„ Bau-, Säulen- und Röhrenguss	von	25	

Dabei ist zu beachten, dass Probestäbe mit rundem Querschnitt eine höhere Festigkeit ergeben als Quadratstäbe. So ergaben bei 156 Untersuchungen mit Probestäben aus denselben Schmelzen die Stäbe 30 mm \square \times 1 m die Festigkeitsziffer 28,35, die Stäbe 30 mm Durchmesser \times 600 mm die Festigkeitsziffer 34,45, d. i. 1:1,22. Die angenommenen „Allgemeinen Vorschriften“ lauten:

1. Eintheilung der Gusswaaren. Klasse a) Gussstücke bis zu 15 mm Wandstärke; Klasse b) Gussstücke mit einer Wandstärke von 15 bis 25 mm; Klasse c) Gussstücke mit einer durchgehenden Wandstärke von über 25 mm.

2. Umfang der Prüfungen. Die Prüfung der Gusswaaren erstreckt sich: a) auf die Form und die Abmessungen der Gussstücke; b) auf die Eigenschaften des Materials der Gussstücke.

Hinsichtlich der Festigkeit des Materials kommt hier nur die Biegefestigkeit, verbunden mit Durchbiegung des verwendeten Gusseisens, sowie der Widerstand der Hohlkörper gegen inneren Druck in Betracht. Zur Bestimmung der Biegefestigkeit verbunden mit Durchbiegung sind mit besonderer Sorgfalt herzustellen Probestäbe, welche jedoch nicht an das Gussstück angegossen sein dürfen, zu verwenden. Die Probestäbe sollen kreisrunden Querschnitt haben. Für Gussstücke mit einer Wandstärke bis zu 15 mm beträgt der Durchmesser der Probestäbe = 20 mm, die Messlänge derselben = 400 mm und die Gusslänge = rd. 450 mm. Für Gussstücke, deren Wandstärke zwischen 15 bis 25 mm liegt, beträgt der Durchmesser der Probestäbe = 30 mm, die Messlänge derselben = 600 mm und die Gusslänge = rd. 650 mm. Für Gussstücke, deren Wandstärke 25 mm durchgehend übersteigt, beträgt der Durchmesser der Probestäbe = 40 mm, die Messlänge derselben = 800 mm und die Gusslänge = rd. 850 mm. Die Probestäbe sind in getrockneten, möglichst ungetheilten Formen stehend bei steigendem Gusse und bei mittlerer Giestemperatur des Gusseisens aus derselben Schmelze, welche zur Anfertigung der Gussstücke Verwendung fand, darzustellen und bis zur Erkaltung in den Formen zu belassen. Müssen die Probestäbe aus irgend einem Grunde in getheilten Formen zum Abguss kommen, so ist der Probestab bei der Prüfung derart auf die Probirmaschine zu legen, dass die Gussnaht in die neutrale Faser zu liegen kommt. Die Probestäbe, von dem anhaftenden Sande nur mit der Bürste befreit, werden in unbearbeitetem Zustande, also mit Gushaut, der Probe unterworfen. Die Biegefestigkeit, verbunden mit der Durchbiegung bis zum Bruche, ist bei allmählich zunehmender Belastung in der Mitte der Probestäbe an drei Stäben festzustellen. Mit Gussfehlern behaftete Probestäbe bleiben bei dieser Feststellung ausser Betracht. Als maassgebende Ziffer gilt das Mittel der Ergebnisse fehlerfreier Probestäbe. Die Kosten der Prüfungen, nicht aber deren Beaufsichtigung, trägt der Lieferant der Gusswaaren. — Auf drei „besondere Vorschriften“ muss verwiesen werden.

Reusch (das. S. 1258) bemerkt dazu, ein Stab aus einem Roheisen mit 2 Proc. Silicium gegossen, habe bei

20 mm Durchmesser	eine Festigkeit von 30 k
30 „ „ „ „ „	28 „
40 „ „ „ „ „	26 „

Nimmt man dagegen zum Guss der Stäbe verschiedene Roheisenmischungen und giesst man den Stab von

20 mm Durchmesser	} aus einem Roheisen { 2,5 Proc.
30 „ „	
40 „ „	
	} mit einem Silicium- { 2 „
	} gehalt von { 1,5 „

so werden beispielsweise, vorausgesetzt, dass das Roheisen, abgesehen von der Verschiedenheit des Siliciumgehalts, sonst gleicher Zusammensetzung und gleicher Herkunft ist, sämtliche drei Stäbe bei der Prüfung eine Festigkeit von 28 k ergeben. In letzterem Fall hat also der verschiedenartige Siliciumgehalt des für die einzelnen Stäbe verwendeten Roheisens die Abkühlungsverhältnisse bez. die Graphitausscheidung derart geregelt, dass sämtliche Stäbe, trotzdem sie aus verschiedenem Material sind, die gleiche Biegefestigkeit für 1 qmm aufweisen.

Eisengewinnung. Eisenerzbergbau an der Lahn bespricht M. Krahmann (Stahleisen 1904, 1245). — Die Eisenerzlagerstätten in Sydvaranger beschreibt G. Henriksen (Oesterr. Bergh. 1904, 597).

Eisenerzvorkommen in Galicien (Spanien) wird besprochen (Stahleisen 1904, 332). — Eisen- und Manganerzgruben der Schweiz nach A. Wencelius (Berghzg. 1904, 205). — Eisensteinvorkommen zu Kohlbach an der Stubalpe nach R. Canaval (J. Bergak. 1902, 145).

Brikettirung von Eisenerzen bespricht A. Weiskopf (Stahleisen 1904, 275). Darnach ist die Frage, feine Eisenerze sowohl technisch als wirthschaftlich rationell einzubinden, noch nicht gelöst. Es fehlt vor allem an einem Bindemittel, das wirksam, billig und unschädlich ist. Die bisher gebräuchlichen Methoden, welche auf der Sinterung der Erze und auf dem Zusammenbacken durch Maschinenkraft beruhen, sind entweder zu theuer oder nicht erfolgreich. Die technische Möglichkeit, haltbare für den Hochofenprocess taugliche Eisenerzbriketts zu machen, ist wohl vorhanden, die Kosten der Herstellung jedoch übersteigen nach gegenwärtigen Begriffen den Werth des Productes.

Zum Brikettiren von Kiesabbränden mischt R. Mewes (D. R. P. Nr. 154 584) Torfschlamm, den man auch durch fein vertheilte Siebgruskohle oder gepulverte Holzkohle ersetzen kann, mit den Kiesabbränden, gegebenenfalls unter Zusatz von geeigneten organischen Bindemitteln (cellulose- oder eiweisshaltigen Bindestoffen, wie Schlempe, Melasse, Viscose, Zuckerlösung oder dergl.), welche an sich bereits als Bindemittel für Erze Verwendung gefunden haben, indem man zugleich noch zweckmässig vor dem Zusammenmischen des ganzen Gemenges dem Erz möglichst schwache Wasserglaslösung unter Zugabe von Asbestmehl und ähnlichen, bei hoher Glut eine zähe Sinterung der Brikettmasse bewirkenden Stoffen zusetzt. Um eine bessere Bindung der ganzen breiigen Masse zu erzielen, kann man ausserdem noch faserförmige Stoffe, wie Holzwolle, Torfmull oder Torffasern, in kleinen Mengen zusetzen.

Das Verfahren zum Brikettiren von feinkörnigem Eisenerz unter Zusatz von Koks oder Holzkohle und Pech von W. Huffelmann (D. R. P. Nr. 147 312) besteht darin, dass die zur Brikettirung kommenden, feinkörnigen Eisenerze zuerst mit Koksklein oder Holzkohlenklein, sog. Koksstübbe bez. Holzkohlenstübbe, gemischt werden, und dass dann das Gemisch in Trockenvorrichtungen geeigneter Art getrocknet wird. Das getrocknete Gemenge wird hierauf in einer Mischmaschine mit heissem Harttheer (Hartpech) so durchgearbeitet, dass jedes Erz- und Koks- oder Kohlentheilchen mit einer dünnen Haut dieses Bindemittels überzogen wird. Die in dieser Weise vorbehandelte Masse wird alsdann zu Briketts gepresst, welche nach dem Erkalten sofort in den Hochofen gebracht werden können.

Eisenerzbrikett in Schweden bespricht Gröndal (Oesterr. Bergh. 1904, 589). Die Brikettöfen sind 45,6 m lang; davon dienen 17,5 m zur Abkühlung, 13 m zur Entschwefelung und 15 m zur Vorwärmung der Briketts, welche aus Schlieg hergestellt werden. Die Entschwefelung ist um so vollständiger, je feiner das Erz ist. Die Temperatur im Ofen soll 1400° erreichen.

Die Brikettirung von Eisenerzen und deren Verhütung beschreibt H. Louis (Iron Coal Rev. 1904; Oesterr. Bergh. 1904, 591). Die Erze werden bei der Hütte zerkleinert und dann einer magnetischen Separation unterworfen. Die concentrirten Schliche haben im Durchschnitte folgende Zusammensetzung:

Fe ₃ O ₄	88,74	Proc.
Fe ₂ O ₃	1,34	„
MnO	0,65	„
MgO	1,01	„
CaO	2,30	„
Al ₂ O ₃	0,79	„
SiO ₂	5,70	„
P ₂ O ₅	0,006	„
S	0,17	„
Cu	0,015	„

Der angereicherte Schlich gelangt in einen an die Brikettfabrik angebauten Vorrathsbehälter, in welchem während eines einwöchentlichen Lagerns die Entwässerung der Schliche so weit fortgeschritten ist, dass sie direct zu den Pressen gehoben werden können, was mittels eines Becherwerkes geschieht. Jede Presse benöthigt 3 Pf. und liefert 8 bis 12 Briketts in der Minute, die etwa 4,5 k das Stück wiegen. Zwei Arbeiter tragen die Briketts in eiserne mit feuerfestem Materiale ausgekleidete Wagen. Diese werden in die Brikettöfen vorne eingeschoben. Die Wagen besitzen an der einen schmalen Wand eine Nuth und auf der anderen eine hervorstehende Rippe, was durch Anstossen der einzelnen Wagen der ganzen im Ofen befindlichen Reihe eine gasdichte Verbindung derselben ermöglicht. An den langen Wagenseiten sind zu diesem Zweck ebenfalls Flantschen angebracht, die sich in mit Sand gefüllten und längs der beiden Längsseiten des Ofens laufenden Kanälen bewegen. Auf diese Weise wird im Brikettofen eine Art wagrechter Scheidewand gebildet, die den Ofen in zwei lange, wagrechte Kammern eintheilt und beiderseits einen gasdichten Abschluss herbeiführt. Die Oefen sind 45,6 m lang und etwa 1 m breit und 1,75 m hoch. Ungefähr 17 m von der zum Einschieben der Wagen dienenden Thür beginnt die etwa 15 m lange Verbrennungskammer mit dem Brenner für die Gase. Die Breite dieses Raumes ist gleich der Ofenbreite, aber die Höhe ist auf rund 2,5 m vergrößert. Die Verbrennungsluft tritt an der vorderen Seite, wo frische Wagen eingeschoben werden, in die untere und durch die erwähnten Flantschen der Wagen abgeschlossene Kammerabtheilung ein und zieht an den Wagengestellen und -Rädern nach der rückwärtigen Ofenwand hin, wobei sie die letztere unter Erhöhung der eigenen Temperatur

abkühlt. Da die Wagenreihe nicht bis zu der rückwärtigen Ofenwand reicht, so ist dort eine Oeffnung geschaffen, durch welche die Verbrennungsluft aus der unteren Abtheilung in die obere steigt und hier in entgegengesetzter Richtung zunächst in die Verbrennungskammer streicht, wobei sie auf diesem Wege die aus dieser kommenden heissen Wagen trifft, sie abkühlt und selbst stark vorgewärmt wird. Aus der Verbrennungskammer ziehen dann die Gase und die überschüssige Luft weiter gegen die Vorderwand des Ofens, wo der Abzug zur Esse stattfindet. Hier kommt der Gasstrom mit mehr oder weniger frischen Erzriegeln in Berührung, weshalb diese stark vorgewärmt und die Gase selbst bis zum Austritte aus dem Ofen bis auf 150° abgekühlt werden. In der Regel wird halbstündig ein Wagen gezogen, und zwar bei einer Temperatur, die jener der abziehenden Ofengase annähernd gleichkommt. — Bei Benutzung von Generatorgasen zur Heizung der Brikettöfen beträgt der Brennstoffverbrauch 3,75 Proc. (Kohle) vom Gewichte der gebrannten Briketts. Das tägliche (24 Stunden) Durchsetzquantum eines Ofens wird mit 100 t angegeben. Da die Temperatur in der Verbrennungskammer bis 1300° erreicht, so werden die Magnetittheilchen in eine harte, zusammengekittete Masse umgewandelt. Ausser dieser mechanischen Wirkung bringt aber der Brikettöfen auch eine chemische Wirkung hervor, indem er die Schliche ziemlich entschwefelt. Die Entschwefelung der Briketts ist für den schwedischen Holzkohlen-Hochofen von grosser Wichtigkeit, weil die bei ihm fallenden Bisilicatschlacken oder Sesquisilicatschlacken nur wenig Schwefel wegschaffen. Die Brikettöfen werden in der Regel nur mit Gichtgasen, welche 22 Proc. Kohlenoxyd und 15 Proc. Kohlensäure enthalten, geheizt. Die geglühten Erzriegel werden mit Hilfe eines Steinbrechers auf die für die Hochöfen erforderliche Grösse gebrochen und sodann mittels eines schiefen Aufzuges auf das Gichtniveau gehoben. — Bei der Hochofenanlage in Herräng beträgt der Holzkohlenverbrauch 710 k auf 1 t Roheisen. Die Holzkohle wird durch Verkohlung der Abfälle der Sägewerke erzeugt und enthält durchschnittlich 0,0068 Proc. Phosphor. Das erblasene Roheisen besitzt folgende Zusammensetzung:

	Graues Roheisen	Weisses Roheisen
Phosphor	0,012 Proc.	0,009 Proc.
Schwefel	0,007 „	0,011 „
Mangan	0,025 „	0,025 „
Silicium	0,60 „	1,15 „

Die Zusammensetzung einer typischen Hochofenschlacke ist:

Kieselsäure	50,86 Proc.
Thonerde	2,64 „
Kalk	36,50 „
Magnesia	6,10 „
Eisenoxydul	1,55 „
Manganoxydul	1,81 „
Phosphorsäure	0,022 „
Schwefel	0,308 „

Gichteinrichtung für Hochöfen, insbesondere für solche mit schrägem Aufzug für selbstthätige Beschickung, welche das Beschicken von zwei nebeneinander stehenden Hochöfen durch einen Aufzug ermöglicht, von K. Schneider (D. R. P. Nr. 154 764) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Gichtbühnen zweier oder mehrerer benachbarter Hochöfen durch eine Fördervorrichtung, z. B. einen fahrbaren Krahn, miteinander verbunden sind, in deren Fördergefäss die Aufzüge ihre Füllung entleeren können, so dass im Falle des Unbrauchbarwerdens eines Aufzuges der betreffende Hochofen von einem Aufzug eines der anderen Oefen aus beschickt werden kann.

Beschickungsvorrichtung für Hochöfen von A. Nath (D. R. P. Nr. 154 582) bezweckt ein Aufgeben der Gichten unter Gasabschluss bei grösstmöglicher Schonung derselben durch Vermeidung grosser Sturzhöhen und häufiger Aufschlagsflächen unter Benutzung des Möllergefässes selbst zum Abschluss der Gichtöffnung. Das mit einem Deckel dicht verschliessbare, auf einem losen, kegelförmigen Boden auf sitzende Möllergefäss wird über der Mitte des Ofens derartig zur Entleerung gebracht, dass, während der Möller über dem kegelförmigen Boden in den Ofen gleitet, das Gefäss als gasabschliessender Theil in Wirksamkeit tritt. Anstatt das Möllergefäss selbst als gasabsperrenden Theil zu benutzen, kann auch ein durch eine Thür zugängliches, auf der Gichtbühne angebrachtes Gehäuse gewählt werden, unter dem das eingeschobene Möllergefäss von aussen her entleert wird.

Gichtaufzug mit senkrechtem Förderschacht und schräger Brücke zwischen dem oberen Ende des Schachts und der Gicht von Bleichert & Co. (D. R. P. Nr. 149 659) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Uebergangsstelle zwischen Schacht und Brücke als gekrümmte Bahn ausgebildet ist, über welche die unmittelbar mit dem Kübel gekuppelte Katze mit gleichförmiger Geschwindigkeit von der Sohle bis zur Gicht gefördert werden kann.

Anlage zum Speisen metallurgischer Oefen u. dgl. mit durch Abkühlung getrockneter Luft von J. Gayley (D. R. P. Nr. 156 153) ist dadurch gekennzeichnet, dass zur Entlastung der Gebläsemaschine vor oder hinter, oder vor und hinter der Trockenkammer ein Hilfsgebläse angeordnet ist.

Röhrenwinderhitzer mit herabhängenden, U-förmig gebogenen Röhren von E. P. Davis (D. R. P. Nr. 154 579) ist dadurch gekennzeichnet, dass die geraden Enden der Röhren in den Böden von über dem Erhitzungsraum angeordneten, oben mit abnehmbaren Deckeln versehenen Gebläsewindkästen befestigt sind.

Essenventil für Winderhitzer, bei welchem beim Anstellen der Esse an den Winderhitzer ein Anschlussrohr an die Winderhitzeröffnung herangebracht wird, von Th. Morrison (D. R. P. Nr. 148 070) ist dadurch gekennzeichnet, dass zur Vermeidung eines besonderen, stets in dem Gaswege liegenden Absperrorgans für das Zuleitungsrohr, das auf der Oberfläche des Zuleitungsrohres geradlinig ver-

schiebbare Anschlussrohr in der Ruhestellung mit seiner unteren Wand die Mündung des Zuleitungsrohres nach Art eines Deckels abschliesst und in der Arbeitsstellung durch eine in der unteren Wand angebrachte Oeffnung frei legt, wobei noch durch Verschieben des Anschlussrohres über die Arbeitsstellung hinaus das Zuleitungsrohr von aussen leicht zugänglich gemacht werden kann.

Gegossene Windform mit Kühlwasserraum, insbesondere für Hochöfen u. dgl., von P. Dunker (D. R. P. Nr. 148 071) ist gekennzeichnet durch eine das Austreten des Kühlwassers bei Beschädigung des Rüssels verhindernde Blecheinlage.

Einrichtung zum Regeln des Düsenquerschnittes bei Hochöfen mittels eines in der Düse axial verschiebbaren Sperrkörpers von E. Bertrand und E. Vorbach (D. R. P. Nr. 154 585) ist dadurch gekennzeichnet, dass der Sperrkörper aus einem vorn offenen Rohrstück besteht, zu dem Zwecke, innerhalb dieses Rohrstückes durch die Saugwirkung des Windstromes ein Vacuum zu schaffen, welches von den Vorgängen im Ofen abhängig ist und dadurch Schlüsse auf diese ermöglicht. Eine Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, dass das rückwärtige Ende des Rohrstückes an ein Saugrohr anschliessbar ist, zu dem Zwecke, das Vacuum im Inneren des Rohres ausnutzen zu können zum Ansaugen und Einblasen von Zuschlägen, atmosphärischer Luft u. s. w. in das Ofengestell.

Einrichtung zum Regeln des Düsenquerschnittes bei Windleitungen von

Fig. 80.

F. W. Lührmann (D. R. P. Nr. 152 783) ist dadurch gekennzeichnet, dass das um seine Längsachse drehbar angeordnete Düsenrohr und die Blasformmündung nur an der Berührungsfläche mit einer unrunder Oeffnung versehen sind, so dass durch Drehung des Düsenrohres die Durchgangswerte verkleinert oder vergrössert wird.

Vorrichtung zur Regelung der ausfliessenden Roheisenmenge bei Hochöfen. Nach A. v. Kerpely (D. R. P. Nr. 154 581) ist das Steigrohr im oberen Theile durch eine feuerfeste Scheidewand *v* (Fig. 80) in zwei Abtheilungen *A* und *B* getrennt. *a* ist die Ausflussöffnung, *b* ein Rohr, durch welches der Raum *B*

mit der Luftpumpe oder mit der Gebläsewindleitung in Verbindung gebracht werden kann. Durch den im Ofen herrschenden Ueberdruck wird das flüssige Roheisen im Steigrohre etwa bis zur Höhe nn gehoben; die Ausflussöffnung a ist etwas höher angeordnet, es findet demnach kein Ausfluss von Roheisen statt. Soll Roheisen abgelassen werden, so wird der Raum B mit der Luftpumpe oder der Gebläsewindleitung in Verbindung gebracht; durch den im Raum B entstehenden Ueberdruck wird das flüssige Roheisen dann aus Raum B in den Raum A gedrückt, so dass der Spiegel des Roheisens über die Ausflussöffnung a zu liegen kommt. Je grösser der im Raume B herrschende Ueberdruck wird, desto höher steigt das Roheisen im Raume A , und um so schneller wird unter sonst gleichen Verhältnissen das Roheisen bei a ausfliessen. Um zu erreichen, dass das Roheisen im Raume A unter der Einwirkung des im Raume B zur Geltung kommenden Druckes möglichst hoch steigt, ist im Gewölbe des Raumes A eine entsprechende Oeffnung vorgesehen, durch welche die Luft entweichen kann. Wird die Verbindung zwischen dem Raume B und der Luftpumpe der Windleitung unterbrochen, so verschwindet der Ueberdruck im Raume B und das Roheisen sinkt in den Räumen A und B auf die gleiche Höhe zurück. Es wird dann bei a kein Roheisen ausfliessen.

Feuerfeste Steine im Hochofen. Nach F. Firmstone (Transact. Am. Min. Eng. 1904) wurden Steine aus 9 bis 12 m Höhe eines Hochofens, die fest zusammengesintert und mit einem gelblichen, durchscheinenden Glase überzogen waren, untersucht. Die Glasur enthielt: 40,23 SiO_2 , 12,22 Al_2O_3 , 11,93 FeO , 10,92 CaO , 4,31 MgO , 9,39 K_2O , 8,43 Na_2O ; der Stein: 57,63 SiO_2 , 31,64 Al_2O_3 , 3,73 FeO , 0,24 CaO , 0,11 MgO , 2,59 K_2O , 0,51 Na_2O , 1,51 Fe , 0,59 ZnO ; ein ungebrauchter Stein: 55,62 SiO_2 , 38,55 Al_2O_3 , 4,17 FeO , 0,24 CaO , 0,24 MgO , 0,95 K_2O , 0,29 Na_2O . In dem veränderten Steine haben also Eisenoxydul und die Alkalien um rund 50 Proc. zugenommen.

Einwirkung der Schlacke auf feuerfeste Steine. Nach einem Vortrage von Ludwig im Verein deutsch. Fabr. feuerfester Producte sind für Hochöfen dichte Steine mit mässigem Flussmittelgehalt vorzuziehen. — Dagegen betont Osann, dass der Schlacke kein Stein standhält, er wird aufgelöst ob er sehr viel oder wenig Thonerde enthält. Man kann den thonerdereichen Stein auch in die Schlackenrinne einbauen, dann wird eine Scharte ausgeschmolzen und schliesslich womöglich der ganze Stein aufgelöst. Die thonerdereichsten Materialien haben sich aber immer noch am besten im Hochofen bewährt. Welche Einflüsse sich hier geltend machen, ob die grössere Widerstandskraft auf physikalischen oder auf chemischen Eigenschaften beruht, ist noch nicht genau untersucht. Man muss Gestellsteine und Schachtsteine unterscheiden. Die Schachtsteine müssen besonders behandelt werden. Die Wasserkühlung ist bis jetzt das einzige Mittel, um dem allzu schnellen Verbrauch der Steine im Hochofen entgegenzuwirken. Kieselsäurereiche Steine springen leichter als hochthonerdehaltige.

Für die directe Erzeugung von Flusseisen aus Erzen werden nach R. M. Daelen (D. R. P. Nr. 154 580) aus einem Gemenge von Erz, Kohle und Bindemitteln Ziegel in einer eisernen Form so festgestampft, dass eine besondere Hülle von Eisenblech o. dgl. für jeden Ziegel nicht erforderlich ist, um denselben beim Einsetzen in den Glühofen und während des Durchganges durch denselben vor dem Zerbröckeln zu schützen, indem das unter allen Umständen erforderliche Bindemittel (Thon, Lehm, Kalk o. dgl.) in Folge des Glühens eine Erhärtung bewirkt, und die Haltbarkeit der Ziegel daher nur von der Menge desselben abhängt. Dieselbe ist aber durch die Schmelzkosten begrenzt, indem das Bindemittel im Schmelzofen zu Schlacke verschmolzen werden muss, und da es genügt, wenn die äussere Kruste in einer Tiefe von etwa $\frac{1}{10}$ des Durchmessers eines runden Ziegels von etwa 500 mm Durchmesser grosse Härte während des Glühens annimmt, so wird der Masse vor dem Stampfen nur die hierfür nothwendigste Menge von Bindemittel zugesetzt, etwa $\frac{1}{30}$, und während des Stampfens der äusseren Schicht noch so viel hinzugefügt, dass dort die Menge etwa $\frac{1}{10}$ beträgt, und in Folge dessen beim Glühen eine harte Kruste durch das Fritten entsteht. Der Austritt der im Inneren entstehenden Gase wird dadurch nicht in schädlicher Weise behindert, indem die äussere Schicht eine gewisse Durchlässigkeit behält, die Höhe des Ziegels kleiner ist als der Durchmesser und derselbe in der Mitte eine Höhlung hat.

Zur directen Erzeugung von Flusseisen wird nach R. M. Daelen (D. R. P. Nr. 154 578) aus einem Gemenge von pulverförmigem Eisenerz und Kohle ein fester Kern gebildet und mit einer Hülle von Eisen umgeben, welche eine Oeffnung zum Entweichen des Gases hat. Die so vorbereiteten Erzkörper werden in einem Rollofen so lange erhitzt, bis die Reduction vollzogen ist, und dann sofort in den Schmelzofen befördert, welcher ein Bad von Flusseisen mit einer Schlackendecke enthält. Der Eisenmantel schmilzt dann schnell, soweit er in das Metall eintaucht, während der obere Theil so lange von der Schlacke umgeben bleibt, bis die Schmelzung im Ganzen erfolgt ist. Es wird also ein vollkommener Schutz gegen das Verbrennen des Eisenschwammes und die Möglichkeit einer sehr grossen Leistung der Oefen erzielt.

Das Verfahren, rollfähige Kohlen- und Erzbriketts durch einen mit Luftschleusen versehenen Kanalofen zu führen, von A. Ronay (D. R. P. Nr. 154 583) ist dadurch gekennzeichnet, dass man die Briketts lose auf einer im Ofen angebrachten schrägen Rollbahn abrollen lässt, so dass diese die Luftschleusen selbstthätig drehen oder, falls die Luftschleusen mechanisch bewegt werden, durch ihr Gewicht die Drehung erleichtern.

Directe Eisenerzeugung. Nach A. Simmersbach (D. R. P. Nr. 153 931) ist der aus feuerfestem Mauerwerk aufgebaute Mantel *a* (Fig. 81 u. 82) des cylindrischen Ofens mit concentrisch angeordneten, inneren Längskanälen *b*¹ und *b*² versehen, die in der Mitte des Ofens in einen gemeinsamen Ringkanal *c* münden und um ihre eigene Breite gegen-

einander versetzt sind. In den erweiterten Eintrittsöffnungen d^1 bez. d^2 der Kanäle b^1 und b^2 sind Gaspfeifen e^1 und e^2 , z. B. Bunsenbrenner, vorgesehen, welche von den ringförmigen, durch Rohre g miteinander ver-

Fig. 81.

Fig. 82.

bundenen Brennerrohren h^1 bez. h^2 abgezweigt sind und von einer gemeinsamen Gasleitung i gespeist werden. Der Ringkanal c ist mit einem Abzugsstutzen k versehen. — Die an einen geeigneten Generator ange-

schlossene Leitung m zur Einführung von Kohlenoxydgas mündet in den Mantel a des Ofens umgebendes Ringrohr n , von welchem eine dem Bedarf entsprechende Anzahl von Düsenrohren o abgezweigt ist, die in die Formen p des Gestelles r münden. Das Gestell r wird aus Eisen hergestellt und während des Betriebes ständig mit Wasser gekühlt. In dem Gestell r sind Seitenöffnungen s vorgesehen, welche während des Ofenganges durch Lehm o. dgl. luftdicht verschlossen werden und zur Einführung von Kratzern oder Brechstangen dienen, durch die das Metall im Bedarfsfalle losgebrochen wird. Ferner ist an dem Vorherd t des Gestelles r eine luftdicht verschliessbare Thür u zur Herausnahme des gewonnenen Metalls vorgesehen. Die Ofengase werden durch das Gichtrohr v abgesaugt, welches mit einem Exhaustor o. dgl. verbunden ist. — Durch die Brenner e^1 e^2 wird in den Kanälen b^1 bez. b^2 eine Temperatur von etwa 1400° erzeugt, so dass das durch die Formen p zugeführte Kohlenoxyd nach seinem Eintritt in den Ofen sofort auf diejenige Temperatur gebracht wird, welche zur Erzielung der reducirenden Wirkung auf die Erze erforderlich ist. Die Brenner e^1 e^2 werden zweckmässig durch die abgehenden brennbaren Ofengase gespeist. Durch das Kohlenoxyd werden die durch die Gicht eingestürzten, gegebenenfalls vorgerösteten Erze ihres Sauerstoffs beraubt. Das erhaltene Metall wird im unteren Theile des Ofens abgekühlt, so dass es später an der Luft nicht oxydirt, sodann nach Freilegung der Seitenöffnungen s durch Brechstangen o. dgl. losgebrochen und durch die geöffnete Thür u herausgenommen.

Verfahren zur directen Erzeugung von schmiedbarem Eisen und Stahl in einem von aussen befeuerten, den Feuergasen gegenüber geschlossenen Reductionsgefäss unter Druck von J. Leinberger (D. R. P. Nr. 147 531) ist dadurch gekennzeichnet, dass das Reductionsgefäss allseitig fest geschlossen wird, um die sich darin bei der Aussenbeheizung bildenden Gase festzuhalten und die bei ihrer Verbrennung mit dem Sauerstoff des Erzes erzeugte Hitze auszunutzen, worauf nach beendigter Reduction und Schmelzung des Eisens ein auf dem Reductionsgefäss befindliches Ventil geöffnet, und den Gasen der Austritt ermöglicht wird, während zugleich in bekannter Weise durch Einblasen von Luft oder Gasen am Boden des Reductionsraumes das Eisen gefrischt wird.

Hochofen mit Retorten zum Einbringen von Eisenschwamm von H. A. Jones (D. R. P. Nr. 146 906) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Retorten in dem Schachtmauerwerk liegen und in die Schmelzzone des Ofens münden, zu dem Zwecke, durch Einführen von Eisenschwamm neben der durch die Gicht eingebrachten Beschickung ein kohlenstoffärmeres Eisen erblasen zu können.

Hochofenbegichtung und ihr Einfluss auf Ofengang und Ofenprofil. D. Baker (Stahleisen 1904, 873) bespricht die selbstthätige Begichtungsart der amerikanischen Hochöfen, welche Arbeitslohn spart, aber mehr Koks erfordert, da ein Theil desselben zerrieben wird.

Fortschritte der mechanischen Hochofenbegichtung bespricht D. Baker (Eng. Min. 78, 552).

Feinerze als Ursache von Hochofenstörungen. A. Weiskopf (Stahleisen 1904, 1226) bespricht die bekannte Ausscheidung des Kohlenstoffs im Hochofen und empfiehlt Feinerze zu brikettiren.

Schwedische Holzkohlenhochöfen werden nach Tholander (Berghzg. 1904, 124) neuerdings für grössere Production eingerichtet.

Gesichtspunkte beim Bau moderner Hochöfen im Minetterevier bespricht E. Lamoureux (Stahleisen 1904, 387). Beschleunigter Schmelzgang gibt grössere Erzeugung auf 1 cbm Ofeninhalt und vermindert die Gefahr des Hängens.

Amerikanische Hochöfen mit hoher Erzeugung bespricht R. Kunz (Stahleisen 1904, 624). Die Werke sind gezwungen, schon jetzt bis zu 40 Proc. und mehr Mesaba-Erz zuzusetzen. Die Clairton Steel Co. hat Oefen nur für letzteres im Betrieb; dieselben sollen ziemlich gut gehen. Der Nachtheil des feinen Erzes wird durch den harten Koks aufgehoben. Letzterer wird zum grössten Theil in Bienenkorböfen gebrannt, in denen er mit Dampf abgelöscht wird. Der Verlust hierbei ist sehr bedeutend, da die Gase vollständig unausgenutzt in die Luft gehen. Allmählich kommen auch Kammeröfen mit Gewinnung der Nebenproducte auf; doch soll der Koks nicht so fest werden. Man bleibt daher lieber bei der alten Methode und bezahlt etwas mehr für die Herstellung, um

dadurch den Gang des Hochofens zu verbessern. Nebenbei ist der Absatz für Nebenproducte nicht sehr günstig, da die chemische Industrie noch in der Entwicklung begriffen ist. Die Menge des Gichtstaubes ist ziemlich bedeutend; derselbe wird ohne Weiteres wieder aufgegeben. Die Anlagen und Versuche, ihn sowie das Erz zu brikketiren, sind noch selten, doch besteht auf vielen Werken die Absicht, die Brikketirung einzuführen, was mehr und mehr zur Nothwendigkeit wird, da man in dem Bestreben, stets die besten Erze herauszusuchen, die weniger guten zurückgelassen hat.

Die Verhüttung feiner Mesabierze in den amerikanischen Hochofen bespricht O. Simmerbach (Stahleisen 1904, 1007). Die Hämatite des Mesabierzdistrictes, der mit seinem Reichtum an Erz mit über 58 Proc. Eisen den gesamten anstehenden Vorrath der alten Lager am Lake Superior um das Doppelte übertrifft, kennzeichnen sich dadurch, dass sie wenig oder gar keine Bindemittel enthalten; sie fritten in der Hitze nicht, wie die feinen Gogebic-, Menominee- oder Marquette-Erze, zu klumpigen Stücken zusammen, sondern geben ein sandiges Pulver ab, dessen feine Theilchen im Hochofen nur zu

Bleibbedversuche mit
Hochofengas
(22,4 stündige Dauer)

Physikalische Beschaffenheit	Metall. Eisen in Proc.	Verlust Kohlen- an Sauer- stoff lagerung		Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	S	Feuch- tigkeit
		Proc.	Proc.							
lieferartig, weich	64,36	29,37	17,78	63,31	4,63	2,10	0,20	0,05	0,010	9,07
stückig, hart	61,63	17,83	10,20	61,06	4,22	3,40	0,25	0,10	0,013	9,68
ockerartig, hart	61,88	26,69	22,08	60,80	4,25	0,93	0,71	0,07	Spuren	9,97
stückig, mittelhart	61,80	25,93	36,40	63,65	3,78	0,92	0,26	0,47	0,011	5,25
stallinisch, mittelhart	62,60	17,40	4,72	63,37	4,53	0,72	1,60	1,90	0,003	—
„ sehr weich	65,10	11,33	1,66	65,10	4,08	1,25	0,19	0,37	0,022	7,60
„ weich	61,50	13,58	3,10	61,00	8,29	1,98	0,36	0,40	0,027	8,10
lockig, mittelhart	60,41	11,99	6,96	58,80	8,70	2,73	1,40	0,64	0,09	10,20
effr. Struktur, weich	65,81	15,80	1,98	57,32	5,88	1,39	1,64	4,48	0,023	6,60
„ „	65,86	13,85	4,66	61,38	4,03	1,09	1,08	2,63	0,018	6,68
„ örnig, mittelhart	64,80	16,06	10,86	60,00	4,25	1,84	1,80	0,42	0,020	8,18

leicht von den Gichtgasen mitgerissen werden. Je höher der Procentsatz an feinem Material, desto grösserer Verlust trat beim Begichten des Hochofens ein, desto unregelmässiger wurde der Ofengang und desto häufiger erfolgte ein Hängen und Stürzen der Gichten. Dieses wird dadurch erklärt, dass nach Versuchen von O. Laudig Mesabierze in Hochofengasen, welche 3 m unter der Beschickungslinie dem Hochofen entnommen, besonders viel Kohlenstoff ablagern, wie vorstehende Versuche (siehe Tabelle S. 141) zeigen.

Durch Erweiterung des Hochofens und entsprechende Beschickung ist es doch gelungen, diese Erze vortheilhaft zu verschmelzen.

Das Verfahren zum Durchschmelzen von Eisenmassen des Hörder Bergwerks und Hüttenvereins (D. R. P. Nr. 151299) verwendet neben dem Gebläse (vgl. J. 1903, 113) einen elektrischen Lichtbogen. Derselbe wird an der durchzuschmelzenden Stelle dadurch erzeugt, dass ein am Arbeitsende etwas zugespitztes und bis zur Spitze nach aussen feuerfest isolirtes Rohr aus gut leitendem Material als eine Elektrode gegen den den zweiten Pol bildenden, zu schmelzenden Gegenstand gesetzt und dann ein genügend starker elektrischer Strom in dieses Rohr geleitet wird. Das Rohr, dessen Abnutzung sich in der Praxis als gering erwies, wird gleichzeitig als Zuleitungsrohr für das unter Hochdruck gesetzte Gas oder Gasgemisch verwendet, durch dessen centrale Einführung unmittelbar an der Schmelzstelle eine sehr lebhafte Verbrennung und Wegspülung des betroffenen Metalles hervorgerufen wird. Mit geringstem Gasverbrauch wird die Vergrösserung oder Vertiefung der Schmelzstelle schnell erreicht, weil das Rohr dauernd dem Fortschritt der Schmelzung entsprechend nachgedrückt und daher stetig dem frisch zugeführten Druckgas Gelegenheit zu günstigster Leistung geboten wird.

Titanhaltiges Holzkohlenroheisen von Turrach bespricht eingehend J. Hörhager (Oesterr. Bergh. 1904, 571). Analysen von Turracher Roheisen aus den Jahren 1903 und 1904 ergaben:

Bezeichnung des Roheisens	I	II	III	IV	V	VI		VII
	Weisse Flossen	Graue Flossen	Tiefgraue graphit. Flossen n. Inbetriebsetzung des Ofens	Halbirte Flossen	Tiefgraue Flossen	Im Cupolofen umgeschmolzen		
						Ein-güsse	Probe-stab	
Graphitischer C . . .		2,97	3,16		3,12			2,80
Gebundener C . . .		0,51	1,06		0,45			1,47
Gesammt.Kohlenstoff	3,42	3,48	4,22	3,02	3,57	?		4,27
Silicium	0,445	1,44	0,86	1,01	1,63	1,35		0,93
Mangan	1,97	1,97	0,77	2,10	1,94	2,28		1,40
Schwefel	0,074	0,04	0,02	0,066	0,05	0,03		0,04
Phosphor	0,102	0,065	0,01	0,068	0,07	0,07		0,08
Kupfer	0,006	0,004	Spur	0,007	?	0,028		?
Titan	0,030	0,07	0,09	0,098	0,15	0,03		0,21

Darnach ist der Titangehalt gering und auffallender Weise bei dem im Cupolofen umgeschmolzenen Roheisen mit 0,21 Proc. am höchsten; dieser Procentsatz entspricht jenem, welcher sich nach Rossi selbst bei sehr titanreichen Erzen im Roheisen findet, sowie auch jenem Gehalte, welcher durch Zusatz von Ferrotitan in das Gusseisen gebracht wird. Der Titangehalt ist von der Reductionswirkung im Hochofen abhängig, beträgt bei weissem und halbirttem Roheisen unter 0,10 Proc. und steigt im grauen Roheisen bis auf 0,15 Proc.; letzterer Gehalt wurde bei Zusatz von $\frac{1}{4}$ Retortenbuchenkohle erreicht. Da nach den Titanbestimmungen des Turracher Roheisens das Titan immer in das Roheisen geht, während es nach den in Deutschland gemachten Erfahrungen, an Kohlenstoff und Stickstoff gebunden, ausgeschieden wird und Versetzungen im Boden bildet, so werden die besonderen Betriebsverhältnisse in Turrach auf den Titangehalt im Roheisen von Einfluss sein. Die Verwendung leichter Weichkohle und titanhaltiger, vorwiegend feiner Erze; die damit zusammenhängende, auffallend geringe Windpressung von 25 bis 30 mm Quecksilbersäule oder 0,03 bis 0,04 k auf 1 qc; ferner die geringe Windtemperatur von 300° und das Schmelzen mit basischer magnesiareicher Schlacke. Der Hochofen wird auf Grauroheisen für directen Guss betrieben und erzeugt täglich 10 t bei 44 cbm Inhalt. Die Ofenhöhe ist 12,4 m, die Weite im Gestell 1,5 m, im Kohlsack 3 m, an der Gicht 1,10 m; der Rastwinkel beträgt 75°. Die Weichkohle ist fast ausschliesslich aus Abfällen erzeugte Fichtenkohle und hat trocken ein Gewicht von 130 bis 140 k für einen Raummeter, welches durch beigemengte Lärchenkohle auf 150, durch Nässe oder viel Lösche auf 170 bis 180 k gesteigert wird. Zum Ausgleich der wechselnden Kohlenqualität wird ein Zusatz von Lärchen- oder Retortenkohle gegeben, wobei in Folge der kleinstückigen Beschaffenheit die Windpressung bei gleicher Hubzahl des Gebläses bis auf 40 mm steigt. Die Erze sind Brauneisensteine aus den benachbarten Bergbauen Rohrerwald und Steinbach; als zeitweiser Zusatz werden Röstspate vom sog. Kupferbau gegeben. Abgesehen von Analyse III beträgt der Titangehalt im Roherz auf 100 Eisen 0,09 bis 0,21 Proc., und letzterer Procentsatz ist daher das Höchstmaass, welches mit dem Turracher Erze dem Roheisen zugeführt werden kann: s. Tabelle S. 144.

Als Zuschlag wird ein dolomitischer Kalk aus dem Hangenden des Erzlagers verwendet; seine Menge beträgt gegen 8 Proc vom Erzgewichte. Die Windpressung mit nur 25 bis 30 mm Quecksilbersäule vor den Düsen dürfte wohl die geringste derzeit bei Holzkohlenöfen übliche Pressung sein; ihre geringe Höhe ist durch die leichte Weichkohle und die Feinheit der Erze bedingt. Da in der Erhöhung der Windpressung einer der bedeutendsten Fortschritte im Hochofenbetriebe besteht, so wurde auch beim Turracher Ofen wiederholt die Verwendung der Gebläseluft mit höherer Pressung versucht, doch immer führte dies zur Verlangsamung des Ofenganges, dann zum Hängen der Gichten, und deshalb musste der Versuch jedesmal bald wieder aufgegeben werden. Um das

	I	II	III	IV	V	VI	VII
Bezeichnung der Erze	von Rohrerwald			von Steinbach			
	Roherz		geröstet mit Gichtgas	Roherz	geröstet		
	fein	in Stufen			mit Gas	mit Holzkohle	
				Stufen und fein	kurz ab- gelagert	frisch	9 Monate abgelagert
Glühverlust .	12,60	15,36	4,25	11,76	5,02	3,32	2,87
SiO ₂	12,31	8,42	8,21	4,63	7,07	7,72	7,78
Fe ₂ O ₃	64,82	64,87	75,24	75,94	80,89	84,04	84,25
Mn ₂ O ₄	3,24	2,70	2,89	2,94	3,11	2,65	2,71
Al ₂ O ₃	1,18	0,86	3,68	2,96	0,58	0,72	0,76
CaO	3,94	5,77	3,72	0,48	0,80	0,33	0,36
MgO	0,60	0,89	1,51	0,18	1,04	0,14	0,11
Alkalien	0,76	0,34	?	0,32	0,27	0,38	?
TiO ₂	0,12	0,11	0,12	0,37	0,09	0,09	0,09
S	0,07	0,06	0,11	0,10	0,09	0,18	0,10
P	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	?
Cu	0,11	0,09	0,01	0,05	0,12	0,10	?
	99,78	99,50	99,77	99,76	99,11	99,70	99,03

schon bei 35 bis 40 mm Pressung eintretende Hängenbleiben der Gichten zu erklären, wurde der Druck der Holzkohlenstücke auf 1 qc Fläche ermittelt; es ergab sich, dass flache Stücke von Fichtenkohle 0,50 bis 0,74 g, runde Stücke von Aesten 0,66 bis 1,60 g, Stücke von Retortensbuchenkohle 0,80 bis 2 g Druck auf 1 qc Unterlagsfläche ausüben, wogegen dieser bei klein bis grossstückigen Koks 2,3 bis 8,8 g beträgt. Dem gegenüber entspricht der Windpressung von 25 bis 30 mm ein Aufdruck oder Auftrieb von 30 bis 40 g vor den Düsen; wird die Gegenpressung im Ofen nur mit 1/3 davon angenommen, also 10 bis 13 g, so ist dieser Auftrieb des Windes im Ofen gegenüber 0,5 bis 1,6 g Auflage-
druck der Kohle das 8 bis 20fache davon, so dass also bei der, in Folge des vorherrschenden Feinerzes ziemlich dichten Schmelzsäule im Ofen, die niedersinkende Kohle vom Winde oder von den Gasen im Ofen gleichsam in Schweben gehalten wird und der Ofengang bei höherer Pressung zum Stehen kommt. — Die Hochofenschlacke hat nach den vorhandenen Analysen aus verschiedenen Monaten und bei wechselnder Beschickung folgende Zusammensetzung:

Gehörig zu Roheisen Nr.	II	VI
SiO ₂	37,97	35,96
FeO	1,66	1,59
MnO	3,43	2,13
Al ₂ O ₃	11,85	14,52
CaO	29,67	25,10
MgO	13,42	18,70
S	?	0,81
P ₂ O ₅	?	Spur
TiO ₂	0,32	Spur
Alkalien und Verluste . . .	1,68	?
	100,00	98,81

Nach diesen Analysen sind die Hochofenschlacken Subsilicate, da das Verhältniss von Sauerstoff der Säure zum Sauerstoff der Base kleiner als 1 ist und bis 0,86 herabgeht. Auf eine solch basische Schlacke wird sonst nur beim Koks-Hochofenbetrieb hingearbeitet, um den Schwefel aus der Koksasche zu binden und hitziges Roheisen zu erhalten. Beim Holzkohlen-Hochofenbetrieb wird die Schlacke meist zwischen Singulo- und Bisilicat gehalten, da eine mehr basische Schlacke als zu schwer schmelzbar für Holzkohlen gilt. Aus diesem Grunde wurde auch beim Turracher Ofen versucht, den Kalkzuschlag zu verringern; dabei wurde aber noch bezweckt, das Mangan weniger in das Roheisen und mehr in die Schlacke überzuführen. Es ergab sich aber immer, dass die Schlacke zäher und dickflüssiger wurde, während bei Steigerung des Kalkzuschlages über 7 Proc. am leichtesten graphitreiches Roheisen erblasen wurde. Daraus muss geschlossen werden, dass wahrscheinlich wegen des Thonerdegehaltes der erhöhte Zusatz von dolomitischem Kalk vortheilhaft ist, da dieser die Schlacke leichtschmelziger machen dürfte. — Zur Beurtheilung, in welcher Weise die einzelnen Elemente der Beschickung sich zwischen Roheisen und Schlacke vertheilen, folgen nachstehende Möllerberechnungen mit Controle der Schlackenberechnung durch die Analyse. Da diese Berechnungen sich ausschliesslich auf graues Roheisen beziehen, so gelten die nachstehenden Folgerungen hauptsächlich für solches. Es ergibt sich, dass das Mangan über die Hälfte bis nahe vollständig, ebenso das Titan fast ganz in das Roheisen geht; ja, der Gehalt an letzterem ist nach der Analyse VI und VII im Roheisen sogar etwas höher als der Rechnung zufolge im Möller. Vom Schwefel gehen 20 bis 25 Proc. in das Roheisen, vom Phosphor findet sich im Roheisen mehr, vom Kupfer bedeutend weniger, als im Möller laut Rechnung vorhanden ist: siehe Tabelle S. 146.

Während sich in den heissgehenden Kokshochöfen beim Verschmelzen titanhaltiger Erze Bodenversetzungen aus Titanverbindungen bilden, finden solche beim Turracher Ofen nicht statt, denn es wurde nach dem Ausblasen vergebens nach den kupferrothen Krystallen von Stickstoff-Cyantitan gesucht. Dieses verschiedene Verhalten dürfte in der Windpressung begründet sein. Die Reduction des Titans findet schon in der Temperatur des Holzkohlenofens fast vollständig statt, wozu wahrscheinlich die geringe Korngrösse der Erze viel beiträgt. Es kann daher in der hohen Temperatur des Koksofens um so sicherer auf vollständige Reduction des Titans aus der Titansäure geschlossen werden. Bei der starken Windpressung und der hohen Windtemperatur im Koksofen aber wird die Verwandtschaft des Stickstoffes und des Kohlenstoffes zu Titan so gesteigert, dass es an diese Elemente gebunden und damit aus dem Roheisen abgeschieden wird. Danach sind geringe Pressung und niedere Windtemperatur die Bedingung, unter welcher Titan im Roheisen bis zu einem gewissen Grade erhalten werden kann. Die basische magnesia-reiche Schlacke aber begünstigt die Reduction des Titans aus der Titansäure (TiO_2) wahrscheinlich in gleicher Weise wie jene des Siliciums aus

Müllerberechnung für 100 k Roheisen und Controle der Schlackenberechnung durch die Analyse.

I. Gehört											Hochofen- schlacke		Nach Berechnung		Nach Analyse	
k	Möllerung	Fe	Mn	Ti	S	P	Cu	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO		k	Proc.		Proc.
42	Rohrerwald, rob.	19,07	0,98	0,030	0,029	0,013	0,046	5,17	0,50	1,65	0,25	SiO ₂	11,61	48,4	37,79	
125	Steinbach, geröstet	174,21	2,50	0,068	0,126	0,038	0,126	9,80	0,96	0,45	0,14	FeO	0,28	1,0	1,66	
17	Kalkstein	0,11	0,03	?	?	?	?	0,06	—	6,00	2,79	MnO	1,98	7,4	8,93	
Zusammen		93,39	3,51	0,098	0,155	0,051	0,172	15,08	1,46	8,10	3,18	CaO	1,46	5,5	11,85	
Davon in das Rob												MgO	3,18	11,8	29,67	
eisen laut Analyse		93,17	1,97	0,07	0,04	0,065	0,004	3,42	—	—	—	TiO ₂	0,06	0,2	13,42	
Bleiben für die												S	0,11	0,4	0,32	
Schlacke		0,22	1,54	0,028	0,115	—	—	11,61	1,46	8,10	3,18	Alkali und Ver-				
		Fe — Mn	1,0, —									luste				1,68
		0,28	1,98	0,047								Zusammen		26,77	100,0	100,00
												Sauerstoff d. Säure		23,00 — 13	20,3 — 0,98	
												" Base		17,97	20,6	
II. Gehört zum Roheisen nach Analyse Nr. V.																
67	Rohrerwald, geröstet	35,27	1,39	0,048	0,07	0,02	0,007	5,50	2,47	2,49	1,01	SiO ₂	8,88	34,1	35,96	
100	Steinbach, geröstet	56,60	2,24	0,054	0,09	0,03	0,120	7,07	0,58	0,80	1,04	FeO	0,30	0,8	1,59	
14	Kalkstein	0,09	0,02	?	?	?	?	0,05	—	4,94	2,30	MnO	1,21	4,6	2,13	
Zusammen		91,96	3,65	0,102	0,16	0,05	0,127	12,62	3,05	3,23	4,35	Al ₂ O ₃	3,05	11,7	14,52	
Davon in das Rob.												CaO	8,28	31,6	25,10	
eisen laut Analyse		91,80	2,71	0,114	0,03	0,07	0,026	3,74	—	—	—	MgO	4,35	16,7	18,70	
Bleiben f. d. Schlacke		0,16	0,94	—	0,18	—	—	3,88	3,05	8,23	4,35	TiO ₂	—	—	—	
		Fe — Mn	—									Alkali und Ver-				0,90
		0,20	1,21									luste				1,20
												Zusammen		26,05	100,0	100,00
												Sauerstoff d. Säure		18,07 — 0,80	19,16 — 0,86	
												" Base		22,58	22,25	

der Kieselsäure. Vielleicht wird eine vollständige Analysenreihe ergeben, dass unter sonst gleichen Bedingungen der Titangehalt mit dem Siliciumgehalt gleichmässig steigt oder fällt. Die vortheilhafte Wirkung des Titans im Roheisen besteht wesentlich darin, beim Umschmelzen die im Guss enthaltenen Gase durch die Verwandtschaft zu Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff zu binden, auszuschcheiden und damit den Guss dichter zu machen.

Die Verwendung von trockenem Gebläsewind im Hochofenbetrieb empfiehlt J. Gayley (Stahleisen 1904, 1290). Die Schwankungen im Feuchtigkeitsgehalte der Luft bewirkten ernstliche Betriebsstörungen. Bei einem Hochofen wurde nun die Gebläseluft dadurch getrocknet, dass sie über Röhren geleitet wurde, welche von Chlorcalciumlauge durchflossen wurden, die durch eine Ammoniakemaschine abgekühlt wurde. Vorher lieferte der Hochofen im Mittel 364 t, mit getrockneter Luft geblasen 454 t Eisen; der Brennstoffverbrauch war vorher 966 k, mit getrockneter Luft nur noch 777 k Koks.

Die Ausnutzung ungereinigter Hochofengichtgase will A. Hoffmann (D. R. P. Nr. 154 026) dadurch erreichen, dass man die Gase unmittelbar in Drehrohröfen überleitet, woselbst sie unter Zufuhr von Luft vollständig verbrennen und die vorhandenen festen Staubtheilchen unter der hierbei entwickelten Hitze zum Sintern und Schmelzen bringen. Unter der vorherrschenden kreisenden Gasströmung kleben die niederfallenden Theilchen aneinander und vereinigen sich zu Rollkörpern, wobei sie gleichzeitig die flüchtigen bez. leichteren, durch die kreisende, centrifugale Gasströmung gegen die Ofenwandung getriebenen Staubmassen vollständig aufnehmen. Dabei kann der nachher zum Abkühlen des in Glut befindlichen Ofens erforderliche kalte Luftstrom in Folge der im Ofen aufgenommenen Hitze ohne Weiteres als Gebläsewind für den Hochofen verwendet werden, so dass eine besondere Winderhitzeranlage überflüssig wird.

Hochofengas als alleinige Betriebskraftquelle eines modernen Hüttenwerks bespricht K. Gruber (Stahleisen 1904, 9). Es scheint die Zeit nicht mehr fern zu sein, in welcher der Gichtgasmotor in Eisenhütten die Dampfmaschine verdrängt.

Cyanverbindungen im Russ der Hochöfen. C. Bolin (Tekn. Tids. 1904, 24) beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung der Cyanverbindungen im Russ; er fand in demselben bis 1,43 Proc. Cyankalium und 2,6 Proc. Rhodankalium. An einem neuen Hochofen in Eisenerz lief bei gewöhnlichem Gang längere Zeit an den Formen eine leichtflüssige „Schlacke“ aus (I) und in Donawitz wurde bei der Reparatur einer Formenöffnung eine solche Schlacke gesammelt. Die Analyse ergab:

	I	II
In H ₂ O unlöslich	2,21	17,36
KCN	36,56	26,52
KOCN	9,67	2,09
KCl	3,28	2,83
K ₂ CO ₃	30,83	40,59
Na ₂ OC ₃	13,45	10,72
H ₂ O	3,42	—

Der grösste Theil der Cyanverbindung zerfällt höher im Ofen und trägt zur Erzreduction bei¹⁾; ein Theil geht unzerlegt zusammen mit vielen anderen festen, feinvertheilten Stoffen mit den Gasen fort und alle setzen sich als staubfeiner Ofenruss in den Gasröhren ab. Im Sommer 1901 wurden vom Holzkohlenofen Hieflau in Steiermark ungefähr 20 t solcher Ofenruss in den Ennsfluss geschüttet, wodurch eine Unmasse von Fischen zu Grunde ging. Der Process ergab einen Cyangehalt und 57 000 Mk. mussten als Schadenersatz gezahlt werden.

Cyanbildung beim Hochofenprocess bespricht E. Sjöstedt (Ironag. 73, 33). Bei niedriger Temperatur wird die Bildung von Cyankalium verhindert. Die Schlacke darf nicht zu basisch sein, da mit der Basicität die Menge des vom Roheisen aufgenommenen Stickstoffs wächst, z. B. erzeugt ein Hochofen, der auf eine Trisilicatschlacke arbeitet, ein Roheisen mit 0,002 bis 0,003 Stickstoff, während bei einer solchen Vermehrung der Kalkmenge, dass eine Monosilicatschlacke gebildet wird, ein Roheisen mit 0,024 Proc. Stickstoff erhalten wird. Das unter Anwendung von Holzkohle erzeugte Eisen ist im Allgemeinen nicht stickstoffreicher als das mit Koks hergestellte Product. Zur Verhinderung der Bildung von Alkalicyanverbindungen beim Hochofenprocess gibt Braune folgende Anweisungen für die Construction der Hochöfen: Ein ausschliesslich für die Herstellung von Lancashire-Eisen (einem an Si, Mn, S und P möglichst armen Eisen) bestimmter Ofen soll niedrig sein und eine breite Rast haben. Der Durchmesser an den Formen soll klein und die Rast flach sein. Das Gestell und die Rastwände müssen dick sein, während die Gichtmauern dagegen dünn und kühl gehalten werden sollen. Es sollen ferner offene und nicht vorspringende Formen verwendet werden; die Gicht soll offen sein. Die Temperatur und der Druck des Gebläses, sowie die allgemeine Temperatur des Ofens ist niedrig zu halten; die Schlacke sei neutral oder schwach sauer. — Ein für die Herstellung von Bessemereisen bestimmter Ofen muss dagegen hoch sein und ein breites Gestell besitzen. (Durchmesser bei Anwendung weicher Holzkohle = 1,8 m und bei Anwendung harter Holzkohle = 1,95 m.) Er soll mit Wasserkühlung versehen sein, vorspringende geschlossene Formen und eine geschlossene Gicht besitzen. In einem kühl gehaltenen Ofen mit niedriger Gebläsetemperatur werden vom Eisen keine merklichen Mengen Stickstoff aufgenommen. Sind die Bedingungen derartige, dass Alkalicyanide gebildet werden, so kann die Verbindung zwischen Eisen und Stickstoff durch eine schwere Gicht verhindert werden oder dadurch, dass man seine Sättigung mit Phosphor begünstigt (2,75 bis 3 Proc. Phosphor verhindern die Vereinigung des Stickstoffs mit Eisen) oder auch durch Zusatz von titanhaltigem Erz, so dass Titannitrid in die Schlacke geht. (Berghzg. 1904, 386.)

1) Vgl. F. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie Bd. 1, S. 178 (Leipzig 1900, O. Wigand).

Verwerthung der Hochofenschlacken. Mathesius (Z. Elektr. 1904, 539) bespricht die Constitution der Schlacken, dann die Verwerthung der Hochofenschlacken. Bis vor etwa 40 Jahren wurde der Eisen-Hochofenprocess überwiegend unter Verwendung von Holzkohlen als Brennmaterial betrieben; die hierbei fallenden Schlacken enthielten so viel Kieselsäure, dass ihre Zusammensetzung derjenigen von Bi- oder Trisilicaten entsprach. Diese Schlacken sind dem verwitternden Einfluss der Atmosphärien gegenüber widerstandsfähig und konnten daher direct flüssig geformt und als Bausteine verwendet werden. Auch heute noch wird z. B. in Oberschlesien diese Verwerthung der Schlacken durchgeführt bei Koks-Hochofenbetrieben, welche mit Rücksicht auf besondere Umstände mit so sauren Schlacken betrieben werden können, dass dieselben wetterbeständig sind. Im Allgemeinen muss dagegen der Koks-Hochofenbetrieb mit Rücksicht auf den Schwefelgehalt des Kokes mit Schlacken arbeiten, deren Silicirungsstufe zwischen dem Sesqui- und Singulosilicat liegt. Diese Schlacken unterliegen der Verwitterung; es können daher günstigen Falles nur diejenigen Theile, die dem Auge des Arbeiters als besonders sauer kenntlich sind, ausgesondert und, nachdem sie durch Steinbrecher gebrochen sind, als Chaussee- oder Eisenbahnschotter verwendet werden. Das ist bei einzelnen Werken vielleicht $\frac{1}{10}$ der fallenden Menge, bei anderen kann eine solche Verwendung auch wohl gar nicht in Frage kommen. Die gewaltigen, übrig bleibenden Mengen wanderten daher bis vor Kurzem auf die Halden. Man hat neuerdings, nachdem diese Massen einen gewissen Verwitterungsprocess durchgemacht haben, damit begonnen, dieselben aufzubrechen und das Material nach Herstellung bestimmter Korngrössen auf Steinbrechern und Siebwerken wiederum zu Chaussee- und Eisenbahnbauten zu verwenden und hat damit gute Erfolge erzielt. Immerhin genügt bei den riesigen Productionen der modernen Werke dieser Verwendungszweck nur in Ausnahmefällen dazu, ein weiteres Anwachsen der Schlackenberge zu verhüten. Es war daher ein dauerndes Bestreben der Technik, für dieses Material weitere Verwendung zu finden. Schon im Jahre 1859 führte die Georgs-Marien-Hütte in Osnabrück ein Verfahren ein, um aus Hochofenschlacke künstliche Bausteine herzustellen. Man pulverte die langsam erstarrte Schlacke, mischte das Pulver mit gelöschtem Kalk, formte die Masse zu Bausteinen und liess diese Steine an der Luft erhärten. Die Erhärtung trat ein, wie bei gewöhnlichem Kalkmörtel, durch die Bildung von kohlensaurem Kalk in Folge der Einwirkung des Kohlensäuregehaltes der atmosphärischen Luft. Die Festigkeit der Steine entsprach daher, je nach der Qualität und Menge des angewendeten Kalkes, derjenigen eines gewöhnlichen Kalkmörtels. Das Verfahren stellte sich indessen zu theuer, weil das Pulvern der harten Schlacken zu kostspielig war, und weil ein hoher Kalkzusatz nothwendig war, wenn man Steine von entsprechender Festigkeit haben wollte. Erst i. J. 1870 gelang eine Wiederbelebung dieses Verfahrens, nachdem bei der Georg-Marien-Hütte L ü r m a n n durch Einführung seiner Schlackenform in den Hochofenbetrieb ein un-

unterbrochenes Abfließen der Schlacken aus dem Hochofen ermöglicht hatte und man nunmehr durch Einfließenlassen des aus dem Ofen austretenden Schlackenstrahles in einen Strom kalten Wassers die Schlacken zu einem feinkörnigen Sande granuliren und so das Pulverisiren der Schlacken ersparen konnte. Immerhin war auch jetzt noch, um Steine von der erforderlichen Festigkeit zu erhalten, ein Zusatz von 15 bis 20 Proc. Kalk erforderlich, sowie ein monatelanges Erhärten der Steine an der Luft. Zur Herstellung einigermaassen grosser Mengen derartiger Steine war deshalb eine nicht unbeträchtliche Strecke Landes erforderlich, und das Verfahren lieferte einen erheblichen Procentsatz von mangelhaften Steinen, in Folge der Einwirkung von Regen, Frost o. dgl. Während des Winters musste die Fabrikation selbstverständlich ganz eingestellt werden. Inzwischen wurde beobachtet, dass die in Wasser granulirte Schlacke unter Umständen hydraulische Eigenschaften zeigte. Man benutzte diese Schlacke daher zur Mörtelbildung, indem man sie zur Herstellung von Puzzolancement verwendete, zu welchem Zwecke etwa $\frac{2}{3}$ wassergranulirte Hochofenschlacke mit $\frac{1}{3}$ Kalkhydrat vermahlen wurde. Dieser Cement hat eine Zeit lang dem Portlandcement Concurrenz gemacht. Die Herstellung desselben wird aber gegenwärtig nur noch von wenigen Fabriken ausgeführt, weil der Puzzolancement geringere Qualitätseigenschaften besitzt als der Portlandcement und doch nicht wesentlich billiger hergestellt werden kann. Inzwischen wurde die Beobachtung gemacht, dass ein Zusatz von wassergranulirter und feingemahlener Hochofenschlacke zu Portlandcement denselben unter Umständen verbessert. Es stellten deshalb eine Reihe von Jahren hindurch einige Portlandcement-Fabriken, welche Hochofenschlacken billig erhalten konnten, einen Portlandcement her, indem sie dem reinen Portlandcement etwa 30 Proc. wassergranulirte, feingemahlene Hochofenschlacke zusetzten, und hatten damit theils gute, theils aber auch ungünstige Erfolge zu verzeichnen. Erst nach längerer Zeit erkannte man, dass für einen solchen Zusatz nicht jede Hochofenschlacke geeignet ist. Die durch Verwendung ungeeigneter Schlacken entstandenen Misserfolge diskreditirten nun die Verwendung von Hochofenschlacken überhaupt zu diesem Zwecke, und es entstand den durch ihre Lage begünstigten Portlandcement-Werken eine entschlossene Gegnerschaft in der grossen Mehrheit der Portlandcement-Fabriken. Die Cementindustrie spaltete sich in zwei Lager, deren eines die reinen Portlandcement-Werke umfasste, während zu einem zweiten Verein sich die Schlackencement-Werke zusammenschlossen, die nunmehr ihrem Fabrikat den Namen Eisen-Portlandcement beileigten. Der Kampf dieser beiden Vereine besteht auch heute noch fort, und es ist das Bestreben der reinen Portlandcement-Werke, die Schlackencement-Fabriken zu veranlassen, aus der Bezeichnung ihres Fabrikates den Namen Portlandcement ganz fallen zu lassen. Inzwischen sind in der Eisen-Portlandcement-Fabrikation weitere Fortschritte zu verzeichnen, so dass der alte Weg der Herstellung des Portlandcements von diesen Fabriken ganz verlassen ist, und die Fabrikation in der Weise durchgeführt wird, dass

durch das Brennen von Schlackensand und Kalk zu Klinkern und Vermahlen dieses Productes mit etwa 30 Proc. Schlackensand ein Cement hergestellt wird, der die Festigkeits- und Erhärtungseigenschaften des Portlandcements erreicht. Es ist ferner H. Passow gelungen, durch eigenthümliche Leitung der Erstarrungsvorgänge flüssiger Hochfenschlacke mehrere Schlackenmodifikationen zu erzeugen, die, in geeigneter Mischung ohne Kalkzusatz vermahlen, einen Cement geben, der seit einigen Jahren unter dem Namen „Hansacement“ in den Handel gebracht wird. — Im Portlandcement haben mehrere Forscher eine Reihe von verschiedenen Mineralien nachgewiesen. Törnebohm hat ihnen die Bezeichnung A lit, B lit, C lit, F lit gegeben und ausser diesen krystallographisch identificirten und scharf voneinander zu unterscheidenden Bestandtheilen auch das Vorhandensein von mehr oder minder erheblichen Mengen amorphen Silicatglases im Cement festgestellt. Nach Passow sind von diesen Körpern beim Anrühren des Cements mit Wasser der A lit und das Glas reactionsfähig, während B lit, C lit, F lit anscheinend Ballastkörper sind und nicht an der Reaction theilnehmen. Der Reactionsvorgang vollzieht sich in der Weise, dass in Berührung mit Wasser der A lit erhebliche Mengen Kalk abspaltet und dieser abgespaltene Kalk seinerseits aufschliessend auf das Portlandglas einwirkt und dieses zur Reaction bringt. Die Abspaltung von Kalk aus dem A lit ist so stark, dass in abgeundenem und erhärtetem Portlandcement noch beträchtliche Mengen freien Kalkes nachweisbar sind. Den gleichen Erhärtungsvorgang durchläuft derjenige Eisen-Portlandcement, der aus 70 Th. reinen Portlandcements und 30 Th. gemahlenen Hochfenschlackenglases hergestellt ist, da die aus dem A lit abgeschiedene Menge von Kalk reichlich gross genug ist, die grössere Quantität amorphen Silicatglases aufzuschliessen. Der unter Umständen gegenüber dem reinen Portlandcement in erhärtetem Eisen-Portlandcement wesentlich geringere Gehalt an freiem Kalk bewirkt auf der anderen Seite naturgemäss ein relatives Anwachsen des Gehaltes an Hydrosilicaten, d. h. derjenigen Verbindungen, welche dem Cement gegenüber dem Kalkmörtel die höhere Festigkeit geben. Hierin ist die Erklärung für die bei geeigneter Ausführung günstige Einwirkung des Schlacken-zusatzes zu suchen. Die neueren Portlandcement-Werke fügen bei der Herstellung der Klinker aus Schlacke und Kalk dem Schlackenglas diejenigen Mengen an Kalk hinzu, welche erforderlich sind, um beim Abbinden des Cements das Schlackenglas aufzuschliessen. Die gleichen Vorgänge wiederholen sich bei dem nur aus Schlacke hergestellten Hansa-Portlandcement, weil Passow durch sein eigenthümliches Schlacken-Granulationsverfahren einen Theil der Schlacken so behandelt, dass sich reactionsfähige, A lit ähnliche Kalkverbindungen ausscheiden. — Ein neuestes Schlacken-Verwerthungsverfahren, bei dessen Entwicklung Mathesius selbst betheiligt ist, gründet sich auf die Beobachtung, dass Cement und reactionsfähige Kalksilicate beim Anfeuchten mit Wasser aufquellen. Das Verfahren benutzt diese Eigenthümlichkeit,

indem wassergranulierte Hochofenschlacke von genügender Basicität einer intensiven Einwirkung von Wasser in der Behandlung mit gespanntem Wasserdampf ausgesetzt wird. Die Schlacken quellen hierbei in der ganzen Masse und zerfallen bei richtiger Ausführung der Operation zu einem weichen, feinen, trockenen, amorphen Pulver von höchster Feinheit, welches beim Anfeuchten mit Wasser wie Cement abbindet und erhärtet. Das Verfahren liefert einen Cement von bisher unerreichter Feinheit der Zerkleinerung und billigster Herstellung, weil hierbei jegliche Mahl- oder Brennkosten erspart werden und an deren Stelle nur die in einfachster Weise auszuführende Behandlung mit Wasserdampf tritt, der eine Windseparation sich anschliesst, um Fremdkörper auszuschalten.

Granulierung der Hochofenschlacke. R. Schöffel (Oesterr. Bergh. 1904, 452) untersuchte, ob beim Granuliren die Schlacken angegriffen, bez. das dazu verwendete Wasser verunreinigt würde. Zwei Schlacken aus Holzkohlenhochöfen folgender proc. Zusammensetzung:

	I	II
Kieselsäure	41,32	40,88
Eisenoxydul	1,57	1,57
Manganooxydul	8,94	9,74
Thonerde	6,76	8,42
Kalk	26,69	27,46
Magnesia	12,07	9,83
Alkalien und Verlust	2,65	2,10

gaben beim Granuliren nichts an das Wasser ab. Beim Granuliren der Schlacke aus einem Kokshochofen folgender Zusammensetzung:

Kieselsäure	33,12	Proc.
Eisenoxydul	0,83	„
Manganooxydul	6,57	„
Thonerde	17,36	„
Kalk	31,29	„
Magnesia	10,06	„
Alkalien, Schwefel und Verlust	0,77	„

enthielt das Wasser vor und nach dem Granuliren:

	Zulauf- wasser	Granulirungs- wasser
Abdampfrückstand . .	187,8 mg	176,3 mg
Kieselsäure	6,5 „	6,5 „
Kalk	79 „	76,2 „
Magnesia	8 „	7 „
Schwefeltrioxyd	7 „	7 „
Chlor	6 „	6 „
Alkalien	9 „	9 „
Kaliumpermanganat . .	5,6 „	5,6 „

Elektrische Verfahren (vgl. J. 1903, 125). Verfahren zur Darstellung der Metalle der Eisengruppe im elektrischen Ofen vom Syndicat de l'acier Gérard (D. R. P. Nr. 147326) ist dadurch gekennzeichnet, dass das mit nur so viel Kohle, als zur Reduction des

Metalles in Schwammform erforderlich ist, vermengte Erz in einem Schachtofen, welcher mit einem Frischofen in Verbindung steht, reducirt, und der Metallschwamm mittels eines elektrischen Stromes von niedriger Spannung und hoher Stromstärke geschmolzen wird, wobei die aus dem Hochofen abziehenden Gase zur Beheizung des Frischofens während des Ansammlens des Metalles benutzt werden, um dann von Neuem in den Hochofen einzutreten zur Erzeugung der erforderlichen Reductionstemperatur. In Fig. 83 bezeichnet *a* den Schachtofen, *b* den mit einem Kegelverschluss *c*

Fig. 83.

versehene Fülltrichter. An die Elektroden *d d'* schliesst sich der nach dem Raffinirofen *e* gehende Kanal *f* an, wobei zur Abführung der Schlacke unterhalb der Elektroden eine Ueberlaufplatte *g* angebracht ist. Der Schachtofen *a* steht durch die in der Rast vorgesehenen Durchtrittsöffnungen *i* und ausserdem durch das unterhalb der Gicht angeschlossene Rohr *h* mit dem Raffinirofen *e* in Verbindung.

In dem Rohr *h* sind ein Absperrschieber *k* sowie eine Dampfduse *l* angebracht, um einerseits die Gichtgasleitung *h* absperrern und andererseits den aus dem Schachtofen abziehenden Gichtgasen Wasserdampf zuführen zu können, welcher den Kreislauf der Gase unterstützt. Zur Reinigung der Oeffnung *i* ist an der gegenüberliegenden Wand der Rast eine Schieberöffnung *m* vorgesehen. — Der Raffinirofen *e* ist mit einem Gaserzeuger *n* verbunden; in dem Verbindungskanal ist ein Absperrschieber *o* angeordnet. Dem Raffinirofen *e* wird frische vorgewärmte Luft durch eine Oeffnung *p* zugeführt; eine am anderen Ende des Ofens vorgesehene Oeffnung *q* dient zur Abführung der bei dem Raffiniren gebildeten Gase. Die Vorwärmung der einzuführenden Luft sowie die Erzeugung des in das Rohr *h* einzuleitenden Wasserdampfes kann in beliebiger Weise vorgenommen werden. Die Luftzuführungsöffnung *p* ist in der Ofenwandung so angebracht, dass das mit Wasserdampf vermischte Kohlenoxyd zur Verbrennung beim Eintreten in den Raffinirofen mit der vorgewärmten Luft zusammentrifft und die so entstehenden Brenngase den Raffinirofen durchstreichen müssen, bevor sie in den Hochofen eingeführt werden. —

Um das in dem Raffiniröfen angesammelte flüssige Metall durch den elektrischen Strom zu raffiniren, ist die negative Elektrode r an der Sohle des Ofens, und zwar im unteren Theile des Kanals f , die positive Elektrode r^1 in der Ofendecke mittels einer Einstellvorrichtung s so angebracht und nach aussen abgedichtet, dass sie in das flüssige Metall eingetaucht werden kann. Zum Raffiniren des Metalles dient ein elektrischer Strom von hoher Spannung und niederer Stromstärke. An den Kanal f schliesst sich eine Abstichöffnung t an, um das gereinigte flüssige Metall aus dem Raffiniröfen abzusteichen, welcher zur Bedienung noch mit einer Arbeitsthür u versehen ist. — Um das Verfahren ununterbrochen zu gestalten, können zwei aus einem Schachtofen und einem Raffiniröfen bestehende Anlagen so miteinander verbunden werden, dass, während in dem einen Ofen die Reduction vor sich geht, in dem anderen das Raffiniren vorgenommen wird und umgekehrt. Oder es können eine grössere Anzahl von Raffiniröfen und ein grosser Schachtofen so angeordnet sein, dass in dem einen Schachtofen genügend Metall für die Raffiniröfen in solcher Menge reducirt und geschmolzen wird, dass in einem Theil der Raffiniröfen das Raffiniren vorgenommen wird, während die anderen abgestochen und wieder gefüllt werden.

Gewinnung von Eisen und Nickel. Nach Siemens & Halske A.-G. (D. R. P. Nr. 149 160) nimmt bei der Reduction von Metallverbindungen im elektrischen Ofen, insbesondere bei der Herstellung von Nickel im elektrischen Ofen durch Reduction von Nickeloxydul mittels Kohle das geschmolzene Nickelmetall leicht Kohlenstoff aus den Elektroden auf, wodurch der Werth des erhaltenen Productes beeinträchtigt wird. Dieser Uebelstand wird dadurch vermieden, dass man vor dem Reduciren oder Schmelzen auf dem Boden der unteren Elektrode eine etwa 2 cm dicke Schlacke herstellt aus einem möglichst indifferenten Körper, der während der Reduction des Nickeloxyduls in sehr zähem oder erstarrtem Zustande bleibt und der bei den in Betracht kommenden Temperaturen den Strom gut leitet. — Hierzu eignet sich besonders die in hohen Temperaturen ausserordentlich widerstandsfähige Magnesia mit einem Zuschlag eines in der Kälte oder bei Rothglut leitenden und bei hohen Temperaturen beständigen Körpers, z. B. Flusspath, Titandioxyd oder Titanmonoxyd u. s. w. Durch derartige Zuschläge wird die Leitfähigkeit der Magnesia bedeutend erhöht, ohne dass der Schmelzpunkt in unzulässiger Weise erniedrigt wird. Nachdem eine solche Bodenschlacke hergestellt ist, lässt man dieselbe bis zur Rothglut erkalten und beginnt erst dann bei ziemlich geringer Stromdichte mit Gleichstrom mit der Reduction des Nickeloxyduls. Während die nun bei dem Reduciren und Schmelzen entstehende leicht flüssige Schlacke das Metall von der oberen Elektrode trennt, ist dasselbe von der unteren Elektrode durch die feste Bodenschlacke getrennt, so dass die Aufnahme von Kohlenstoff aus den Elektroden vollkommen vermindert wird. — Dasselbe Verfahren kann selbstverständlich angewendet werden zur Reduction anderer Metallverbindungen im elektrischen Ofen. Es kann ferner mit Vortheil ange-

wendet werden zum Einschmelzen von Metallen, z. B. zum Einschmelzen von Nickel oder Schmiedeeisenabfällen, welche zu Gussstahl verarbeitet werden sollen. Es ist hierbei zweckmässig, dem zu schmelzenden Metall so viel Schlackenbildner für eine Deckschlacke hinzuzugeben, dass in kurzer Zeit eine Abdeckung des Metalls erfolgt.

Elektrischer Schachtofen von Ch. A. Keller (D. R. P. Nr. 147 582). Der untere Theil des Schachtofens umschliesst vier senkrechte Elektroden *A*, *B*, *C* und *D* (Fig. 84 u. 85), die in den Ecken eines Quadrats angeordnet sind, und deren untere Enden in einen feuerfesten, als Schmelzraum dienenden Raum *E* eintauchen. Der Aufgabeschacht *F*

Fig. 84.

Fig. 85.

/

kann gleichzeitig als Schornstein und für die Rückleitung der Feuergase dienen. Er hat einen solchen äusseren Durchmesser, dass er innerhalb der über die Decke der Schmelzkammer hervorragenden Elektroden *A*, *B*, *C* und *D* Platz findet. Die letzteren gehen durch Führungen hin-

durch, in denen sie senkrecht gleiten können. Aus dem Stichloche des Ofens kann das erzeugte Metall durch zweckmässig angeordnete Kanäle zur weiteren Bearbeitung in den zweiten Ofen abgelassen werden. Jede der Elektroden *A*, *B*, *C* und *D* hat eine Stellvorrichtung, durch welche sie in senkrechter Richtung eingestellt werden kann. Diese Stellvorrichtungen sind über dem Gichtboden des Ofens angebracht und bestehen jede in einer mittels eines Griffrades zu bewegendem Winde *H*, deren Seil oder Kette über Leitrollen *J* gleitet, welche unter dem Gichtboden befestigt sind und um eine auf dem oberen Ende der betreffenden Elektrode fest gelagerte Scheibe herum aufwärts geführt ist. — Die Elektroden *A* und *B* sind parallel geschaltet, ebenso die Elektroden *C* und *D*. Der elektrische Strom fliesst von den beiden Elektroden *A* und *B* durch die zu behandelnden Stoffe, nämlich Metall, Erze, schmelzende Schlacken, und tritt aus diesen an den Elektroden *C* und *D* wieder heraus. Durch die Anordnung der Elektroden wird die Arbeit des Ofens ununterbrochen

erhalten. Es kann während des Schmelzganges eine der vier Elektroden leicht ausgewechselt werden, ohne die Arbeit des Ofens zu stören.

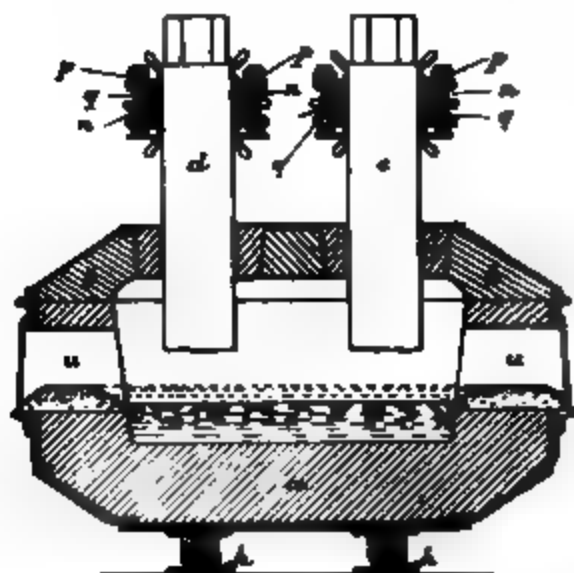
Verfahren des Windfrischens mit Zuhilfenahme des elektrischen Stromes. Der Schmelzofen der Société électrométallurgique Française (D. R. P. Nr. 148 706) besteht aus einem Tiegel *a* (Fig. 86 bis 88), der durch den Deckel *b* geschlossen ist, welcher einen kleinen Schornstein *c* trägt und durch welchen die beiden

Fig. 86.

Elektroden *d* *e* hindurchragen. Ein Mundstück *f* gestattet dem geschmolzenen Metall auszufließen, wenn der Ofen geneigt wird. Um diese Neigung herbeiführen zu können, ist der Ofen mit zwei seiner Bodenform entsprechend gekrümmten Tragschuhen *g* versehen, welche mit einem Spurkranz versehen sind und Zähne tragen, welche je in eine am Boden befestigte gerade Zahnstange *h* eingreifen. Der nicht gezahnte Theil der Schuhe *g* rollt auf einem entsprechenden

Fig. 87.

Fig. 88.



Theil der Zahnstange; die Zähne dienen nur zur Führung. Jede Elektrode wird von einem Arm *i* eines Trägers gehalten, dessen senkrechter Theil *j* gezahnt ist, so dass der Träger mit Hilfe eines Schneckengetriebes durch das Handrad *k* auf- und niederbewegt werden kann. Der Theil *j* wird durch Rollen *l* im Inneren der im Querschnitt U-förmigen Stützen *m* geführt, welche hinten an dem Schub des Tiegels mit einer isolirenden Zwischenlage befestigt sind. Jeder Kohlenstab ist von einem Band *n* aus Metallstreifen umgeben, unter Zwischenfügen von Kupferstücken *o*,

welche den Strom zuführen, den sie selbst an den Kabeln *p* und den Bolzen *q* erhalten. Das Anziehen und Lösen des Bandes *n* gestattet eine mit Handrad versehene Schraube *r*, welche auf den Kohlenstab durch das Stück *s* des wagrechten Armes *i* des Trägers drückt und sich in einer mit beiden Enden des Bandes *n* verbundenen Mutter *t* dreht. Zwei Oeffnungen *u*, einander an jeder der schmalen Seiten des Tiegels diagonal gegenüberliegend, gestatten das Füllen und etwaige Reparaturen des Ofens, sowie Reinigung desselben und der Elektroden. Die Kohlenstäbe können auch von einem wagrechten Arm *i* getragen werden, der an dem Ende eines hydraulischen Kolbens *v* befestigt ist, welcher das Austreten und Wiedereintreten der Kohlenstäbe in das Gewölbe des Ofens leichter gestattet. — Ein anderer hydraulischer Kolben bewirkt das Kippen des Ofens. — Der Ofen ist mit Düsen *x* versehen, welche bei der normalen Erhitzung oberhalb des Metallbades münden. Im geeigneten Augenblick neigt man den Ofen nach hinten, so dass die Mündung der Düsen bedeckt ist, und dann gibt man Gebläseluft. Während des Blasens lässt man den elektrischen Strom durch das Metallbad hindurchfliessen oder man unterbricht das Blasen, so lange der Strom hindurchfliesst.

Elektrischer Ofen zum Frischen von Roheisen von G. Gin (D. R. P. Nr. 148 253) zeigt Fig. 89 den Ofen im Längsschnitt und Fig. 90 im Grundriss nach Linie *x-x* in Fig. 89. Fig. 91 ist ein Querschnitt nach Linie *y-y* in Fig. 89. Fig. 92 zeigt als Einzelheit ein Polstück im Querschnitt und im grösseren Maassstabe. — Die Ofensohle besteht

Fig. 89

aus einem auf Schienen laufenden Wagen, der mit einer feuerbeständigen, nicht leitenden Masse ausgestampft ist. In der Sohle ist eine mehrfach gewundene Rinne *A* angeordnet, deren beide Enden in die Polstücke *B* münden. Diese bestehen aus je einem Stahlblock mit einer sich nach der Rinne öffnenden Vertiefung; ein senkrechter Fortsatz, der durch das Wagengestell hindurchgeht, dient zum Anschluss der Stromzuführungen *G*. Die Blöcke werden von innen durch Wasser gekühlt, das in die Höhlung *D* mittels eines Rohres *E* eingeführt wird und durch die Oeffnung *F* wieder

entweicht. Zum Abstechen des fertigen Stahles dienen die Oeffnungen *K*. — Soll die Vorrichtung benutzt werden, so wird der Wagen in das Ofengehäuse geschoben. Steht der Wagen an seiner richtigen Stelle, so wird

Fig. 90.

Fig. 91.

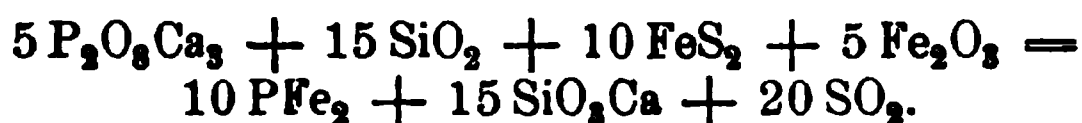
Fig. 92.

der Stromkreis geschlossen und flüssiges Roheisen durch die Trichter *H* eingegossen. — Man kann dem Roheisen in der bei dem Herdofenbetrieb üblichen Weise Zuschläge von Eisenabfällen oder Erzen geben. — Angeblich erfolgt die Oxydation der Verunreinigungen des Roheisens und ebenso des Kohlenstoffs ohne die unmittelbare Mitwirkung des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft. Auf diese Weise wird die Auflösung des Oxyduls in dem Metall vermieden und die Menge der Desoxydationsmittel vermindert, welche am Schlusse der Hitze einzuführen sind. Nach oder vor der Entkohlung kann man basische Stoffe einführen zur Ausscheidung des Phosphors und des Schwefels. Die Schlacken werden mittels eines eisernen Hakens von dem Arbeiter abgeräumt, der sich vor den Eingang des Ofens stellt.

Die Herstellung von Ferrophosphor aus Kalkphosphat geschieht nach G. Gin (D. R. P. Nr. 156 087) im geschlossenen elektrischen Ofen durch Einwirkung eines Reductionsmittels und Eisen unter Zusatz von Kieselsäure zur Verschlackung des Calciumoxyds. Bis jetzt benutzte man als Reductionsmittel Kohlenstoff, den man hier durch Pyrit ersetzt, wodurch gleichzeitig ein Theil des Eisens eingeführt wird:

$$4 \text{P}_2\text{O}_5\text{Ca}_3 + 12 \text{SiO}_2 + 5 \text{FeS}_2 + 11 \text{Fe} = 8 \text{PFe}_2 + 12 \text{SiO}_3\text{Ca} + 10 \text{SO}_2$$

oder



Die Reactionen vollziehen sich bei einer Temperatur, die ein wenig über dem Schmelzpunkte des Eisens liegt. Die günstigste Stromdichte entspricht einem Energieverbrauch von 50 bis 60 Watt auf 1 qc Querschnitt der beweglichen Elektrode. Die Spannung schwankt zwischen 25 und 30 Volt pro Flammenbogen, deren mehrere in einem Schmelztiegel vereinigt werden können. — Selbstverständlich vollziehen sich diese Reactionen noch leichter und mit noch geringerem Verbrauch an Verschlackungsmitteln, wenn man Bi- oder Monocalciumphosphat verwendet. — Es kann nun vorkommen, dass sich zufolge der Unreinigkeit der Materialien Nebenreactionen bilden und hierbei eine geringe Menge Phosphor frei wird. Es ist daher räthlich, in einem geschlossenen, mit einer Niederschlagkammer verbundenen Ofen zu arbeiten, um die Giftwirkung der Phosphordämpfe, welche sich der umgebenden Atmosphäre mittheilen würden, zu vermeiden. — In den Verbindungskanal streut man Eisendrehspäne ein, die mit dem gelegentlich verdampfenden Phosphor eine Verbindung eingehen. — Um 1 t Ferrophosphor von 21 Proc. Phosphorgehalt zu erhalten, bringt man folgende Rohstoffmengen (unter Berücksichtigung der Unreinigkeiten) in den Ofen ein, und zwar bei Benutzung von metallischem Eisen ungefähr 1100 k Kalkphosphat, 630 k Kieselsäure, 525 k Pyrit, 510 k metallisches Eisen; bei Benutzung von Eisenoxyd: 1100 k Kalkphosphat, 630 k Kieselsäure, 840 k Pyrit, 630 k Eisenoxyd.

Die elektrische Eisen- und Stahlerzeugung bespricht W. Schmidhammer (Oesterr. Bergh. 1904, 613). Die Aufgabe der elektrischen Eisen- und Stahlerzeugung ist zwar technisch gelöst, ökonomisch ist sie nur dort, wo Kohlen theuer, aber sehr billige Wasserkräfte verfügbar sind. Weit günstiger ist die Herstellung von Legirungen, z. B. nach Girod, welcher in Albertville eine Anlage in Betrieb hat. Girod's Apparat besteht aus einem Tiegel oder einer Muffel, je nach dem Verwendungszweck, welche durch um dieselben angeordnete Widerstandskörper aus einem Graphit-Thongemisch, oder aus hochprocentigem Ferrosilicium erhitzt werden. Diese Widerstandskörper sind vor Abkühlung nach aussen durch Mauerwerk geschützt und haben an ihren Enden zur Zu- und Ableitung des Stromes Polplatten aus reinem Graphit. Es wird meist ein Strom von 50 bis 70 V Spannung angewendet, doch kann auch höher gespannter Strom bei entsprechender Schaltung der

Widerstandskörper verwendet werden. Der Strom kann Gleichstrom, ein- oder mehrphasiger Wechselstrom sein. Die bei Girod üblichste Grösse der Tiegel fasst 100 k und benöthigt 80 KW. — Muster seiner Legierungen haben nach Schmidhammer folgende Zusammensetzung: (Tab. S. 161).

Der Ofen von Girod besteht nach anderer Angabe (Elektrochem. 1904, 236) aus Tiegel A (Fig. 93), der durch den Widerstand,

Fig. 93.

den eine um ihn gebettete Masse B, die aus einem Graphitgemenge hergestellt ist, dem Strome darbietet, in Glut versetzt werden soll. Der Strom tritt durch die Elektroden P_1, P_2 , ein, die voneinander isolirt sind. Er ist ähnlich wie eine Bessemerbirne um eine wagrechte Achse, die gleichzeitig der Stromzuleitung dient, drehbar.

Das Verfahren zum Schmelzen von

Eisenerzen von Ruthenburg (J. 1902, 185; 1903, 123) bespricht H. Goldschmidt (Z. Elektr. 1904, 529). Es kann wohl nur da in Frage kommen, wo billige Kräfte vorhanden sind.

Kjellins elektrischer Ofen in Gysinge, Schweden, hat nach F. Perkins (Elektr. Ind. 1, 576) als Kammer senkrechte Rinnen, die im Kreise angeordnet sind. In der Mitte steht ein vierseitiger Kern aus isolirten dünnen Weicheisenblechen, von Kupferspiralen umgeben, so dass in dem Inhalte der Ofenkammer Wechselstrom inducirt wird. Die Anordnung wirkt wie ein Umformer mit einer grossen Zahl Primärwindungen und einer einzigen Secundärwindung. Diese vertritt der Stahl im Ofen, so dass der Strom in ihm etwa gleich dem Primärstrom mal der Windungszahl in der Primäerspule ist. Natürlich wird die Stromspannung im Stahl in demselben Verhältnisse vermindert wie die Stromstärke erhöht wird. Deshalb kann man eine Wechselstrommaschine mit hoher Spannung benutzen und hat doch keine Umformer noch Kupferkabel von grossem Querschnitt nothwendig. Der erste Ofen, der in Gysinge im Februar 1900 gebaut wurde, lieferte tadellosen Stahl, war aber noch nicht ökonomisch genug, ebensowenig ein im November desselben Jahres construirter. Dagegen soll die letzte Anlage vom Mai 1902 ab ausserordentlich gut gearbeitet haben. Der Ofen enthält 1800 k Stahl, von denen je 1000 abgestochen werden, während der Rest im Ofen bleibt, um den Stromdurchgang zu unterhalten. Bei Beschickung mit kalten Materialien werden in 24 Stunden mit 165 Kilowatt 4100 k Stahlguss producirt. Die einphasige Wechselstrommaschine liefert einen

	Ferrochrom						Ferrowolfram
	für feine Stähle			für Panzerplatten und Geschosse			
	67,27	64,80	64,25	67,10	66,67	65,67	
Chrom	—	—	—	—	—	—	—
Wolfram	31,82	33,45	32,43	26,81	25,88	23,19	70,50
Eisen	0,41	1,21	2,27	4,20	6,10	9,02	26,09
Kohlenstoff	0,17	0,29	0,37	0,61	0,42	1,27	2,20
Silicium	0,11	0,09	0,21	0,47	0,33	0,47	0,38
Mangan	0,00	0,00	0,13	0,23	0,17	0,18	0,80
Aluminium	—	—	—	—	—	—	0,06
Zinn	0,00	0,12	0,08	0,17	Spur	Spur	0,00
Calcium	0,18	0,00	0,24	0,31	0,37	0,13	0,009
Magnesium	—	—	—	—	—	—	—
Arsen	0,007	0,02	0,005	0,01	0,01	0,02	0,00
Schwefel	0,003	0,007	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02
Phosphor							0,007
							86,00
							11,98
							1,21
							0,17
							0,20
							Spur
							Spur
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00
							0,00

	Ferro- vanadium	Ferrotitan	Ferro- molybdän
Vanadium	49,50	—	—
Titan . .	—	52,00	—
Molybdän	—	—	80,80
Eisen . .	49,15	42,87	16,79
Kohlenstoff	1,07	3,20	2,27
Silicium .	0,09	1,21	0,11
Aluminium	—	0,81	0,00
Mangan .	0,07	0,00	0,00
Magnesium	0,00	0,29	0,00
Calcium .	0,10	—	0,00
Schwefel .	0,009	0,03	0,02
Phosphor	0,00	0,02	0,007

	Ferrosilicium		
	51,20	48,15	27,40
Silicium .	48,17	50,80	71,50
Eisen . .	0,00	0,07	0,15
Kohlenstoff	0,18	0,29	0,18
Aluminium	0,15	0,14	0,21
Mangan .	0,21	0,10	0,17
Calcium .	0,00	0,17	0,22
Magnesium	Spur	—	—
Chrom . .	0,00	—	Spur
Kupfer . .	0,027	0,05	0,06
Schwefel .	0,04	0,05	0,05
Phosphor			

Strom von 3000 Volt, der im Ofen in einen von 30 000 Amp. transformirt wird. Der Ofen wird nach dem Abnehmen der Deckel mit Danne-mora-Roh- und Schmiedeeisen beschickt. Der producirt Stahl hat immer weniger Kohlenstoff als die Beschickung, da das Roheisen rostig ist. Nach dem Schmelzen und geeignetem Ueberhitzen wird abgestochen. Der obere Ofentheil liegt so hoch wie die Arbeitsbühne. Da die Hitze im Stahl selbst erzeugt wird, ist die Schlacke nicht so heiss und leidet der Arbeiter durch die Hitze nicht so sehr als sonst. Der Stahl ist ungewöhnlich dicht, homogen und zähe. Er kann angelassen leicht kalt bearbeitet werden und reisst und wirft sich nicht beim Härten, da er weniger Gase als anderer einschliesst. Die Legirungen mit Nickel, Chrom und Wolfram sind leicht herzustellen und homogen. Von den 165 Kilowatt gehen 87,5 verloren, so dass ein wirksames Kilowatt etwa 53 k Stahlguss in 24 Stunden erzeugt. (Vgl. J. 1903, 139; Berghzg. 1904, 19.)

Das Héroult'sche Verfahren zur Herstellung von Stahl bespricht H. Becker (Ind. electrochim. 1904, 25). Bei dem von der Elektrometallurgischen Gesellschaft in La Praz angewendeten Verfahren wird ein Gemisch von gleichen Theilen Graphitpulver und mit Theer angerührtem Eisenfeilicht zu Briketten geformt, zusammengepresst und gebrannt und dann der Hitze eines elektrischen Ofens, des Convertisseurs, ausgesetzt. Der so erzeugte Stahl enthält noch 0,007 Proc. Schwefel, 0,003 Proc. Phosphor, 0,15 Proc. Mangan, 0,003 Proc. Silicium und 0,6 bis 1,8 Proc. Kohleester. Auch soll man in La Praz mit Erfolg versucht haben, Natrium zur Affinirung des Stahles zu verwenden. (J. 1903, 139.)

Herstellung von Stahl. Nach P. Héroult (Elektr. Ind. 1904, 408) hat trotz der vielen vorgeschlagenen Verfahren in den beiden letzten Jahren nur die Société Électrometallurgique Française in Froges und Korfors (Schweden) wirklich Stahle fabricirt und verkauft, die gleichwerthig oder besser als die besten bekannten Werkzeugstahle sind. Ferrochrom wird in einem mit dem Erz ausgekleideten Tiegel mit Elektroden, die in die Schlackenschicht tauchen, erzeugt und kann deshalb fast frei von Kohlenstoff erhalten werden. Bei der Stahlerzeugung ist es nicht vortheilhaft, die Reduction des Erzes und das Raffiniren des Metalles in einem und demselben Apparat vorzunehmen. Den ganzen Sauerstoff des Erzes in Kohlenoxyd überzuführen, dieses zu verbrennen und die erzeugte Wärme zum Vorerhitzen des Erzes zu benutzen, erfordert ziemlich viel elektrische Energie in Folge der Strahlungsverluste, obgleich theoretisch gar keine nöthig ist, und befriedigt nicht wegen des Angriffs der Wände und des grossen Verbrauchs an Reductionskohle. Erfolge hat man dagegen dadurch erzielt, dass man die eine Hälfte des Erzes in geschmolzenem, die andere aber in festem Zustande durch das von der ersten entwickelte Kohlenoxyd reducirt.

Herstellung von Eisen und Stahl auf elektrischem Wege. A. Neuburger (Z. angew. 1904, 104) bespricht die be-

kannten Verfahren doch wohl zu optimistisch; die Abhandlung ist aber beachtenswerth wegen der vielen Literaturangaben.

Die elektrothermische Eisenerzeugung und das jetzige hüttenmännische Verfahren vergleicht B. Neumann (Z. angew. 1904, 1537). Darnach gliedern sich die Verfahren in solche, welche nur Roheisen und Legirungen erzeugen, und solche, welche nur die Umwandlung des Rohmetalles in Stahl besorgen. Diese Eintheilung ist aber so nicht ganz durchführbar, weil Stassano (J. 1903, 125) und Conley in ein und demselben Apparate Roheisendarstellung und Refination vornehmen. Keller, Héroult und Harmet benutzen für die verschiedenen Zwecke besondere Apparate, Kjellin, Gin, Girod beschränken sich auf Metallraffination. Das Verfahren von Ruthenburg (S. 160) ist nur eine Art Brikettirprocess, welcher gesinterte oder höchstens halb reducirte Massen liefert. Die Apparate von Kjellin, Schneider, Gin, Girod arbeiten ohne Kohlenelektroden, alle anderen mit solchen. — In Bezug auf die Qualitätseigenschaften sind die vorhandenen Angaben ausserordentlich dürftig, weil einerseits mehrere dieser Verfahren noch gar nicht in grösserem Maassstabe betrieben werden, und andererseits, weil manche Erfinder vorziehen, ihre Producte nicht zu einer näheren Untersuchung herzugeben. Ueber die chemische Zusammensetzung der Producte sind folgende Zahlen bekannt:

Verfahren	Stassano				Héroult	
	A		B		C	D
Zahl der Proben	5		2		?	1
Mangan	0,068 bis 0,272		0,09 bis 0,092		0,092 bis 0,138	0,000
Silicium	0,018 „ 0,048		Spur		0,020 „ 0,023	0,007
Schwefel	0,046 „ 0,130		0,05 „ 0,059		0,016 „ 0,022	0,008
Phosphor	0,005 „ 0,060		0,009 „ 0,029		0,006 „ 0,011	0,003
Kohlenstoff	0,084 „ 0,120		0,090 „ 0,17		0,840 „ 1,080	0,008

Verfahren	Kjellin				Ferrosilicium	
	E		F		G	
Zahl der Proben	8		3		3	
Mangan	0,13 bis 0,54		0,33 bis 0,49		0,16 bis 0,86	
Silicium	0,03 „ 0,85		0,35 „ 0,47		25,0 „ 75,0	
Schwefel	0,005 „ 0,03		0,01 „ 0,015		0,01 „ 0,04	
Phosphor	0,009 „ 0,014		0,011 „ 0,014		0,04 „ 0,12	
Kohlenstoff	0,08 „ 1,70		0,95 „ 1,45		0,23 „ 0,48	

Die Zahlen unter A stammen von Lucchini, die unter B von Goldschmidt (J. 1903, 131); C sind Zahlen von Werkzeugstahl und D von Flusseisen nach Angaben des Erfinders. Namentlich die Zahlen unter D wird man mit einigem Misstrauen betrachten dürfen. E sind Analysen von Gysingestahl aus einer Arbeit von Benedicks, F solche einer Untersuchung Steads, G sind Zusammensetzungen von Handelsferrosilicium. — Das Stassanometall war nach Lucchini zu schwefelreich, um sich in der Wärme schmieden zu lassen, Goldschmidt bezeichnet dagegen das Metall als ein dem Martinmetall ähnliches Product. Weder von den Erzeugnissen Stassano's noch Héroult's sind

Festigkeitszahlen bekannt. Vom Keller'schen Verfahren berichtet Bertolus, dass die Stahlblöcke sich mit Bessemer- oder Martinmetall vergleichen liessen. Eine ausgeglühte Probe gab 83,4 k/qmm Reissfestigkeit bei 13,8 Proc. Dehnung. — Die im elektrischen Ofen erzeugten hochprocentigen Eisenlegirungen zeichnen sich vor den Hochofenproducten durch grössere Reinheit und geringeren Kohlenstoffgehalt aus. — Zur Reduction von 1 t Eisen aus Eisenoxyd sind 357 k, aus Oxyduloxyd 317 k Kohlenstoff erforderlich; diese Reduction würde bei chemisch reiner Substanz $1\,213\,139\text{ w} = 1403$ Kilowattstunden erfordern. Bei der Reduction von Erzen kommt aber noch hinzu: die Reduction der Verunreinigungen, Erhitzen der Zuschläge, Schmelzen der Schlacke, Erhitzen des Eisenbades, und die im Kohlenoxyd entweichende Wärme. Rechnet man dies an einem Erzbeispiel nach, so kommt man auf 2000 Kw.-Std. allein für die für die Reactionen nöthige Wärme. Da nun der Wirkungswerth elektrischer Oefen bei Processen mit chemischen Reactionen und Schmelzungen nach Richards 60 bis 75 Proc. beträgt, und auch Goldschmidt am Stassano-Ofen einen Wirkungswerth von 61 Proc. berechnet hat, so kann man bei dem praktischen Verfahren für die Gewinnung von Rohmetall aus Erz einen Kraftverbrauch von rund 3000 Kw.-Std. ansetzen. Es ergaben sich:

nach Versuchen von Stassano			
für 1 t Eisen	3155 Kw.-Std.	bei reinem Hämatit	
nach Versuchen von Rossi			
für 1 t Eisen	3354	„	„ titanhaltigen Erzen
nach Angaben von Keller			
für 1 t Eisen	2800	„	
nach Versuchen von Sjöstedt			
für 1 t Eisen	3100 bis 3500	„	beim Verschmelzen

von abgeröstetem Magnetkies. Harmet berechnet nur 2600 Kw.-Std., er setzt aber die Strahlung zu gering an, bei angemessener Korrektur kommt man auf 3270 Kw.-Std. — Zur Umwandlung von Roheisen in Stahl verwenden die elektrothermischen Verfahren alle einen dem Martinverfahren ähnlichen Process, und zwar wird in der Hauptsache der sog. Schrottprocess ausgeführt, d. h. man drückt den Kohlenstoffgehalt des Rohmetalles durch Zusatz von Schmiedeeisen und Stahlabfällen hinunter, oder setzt auch noch etwas Erz zur weiteren Entkohlung hinzu. Die hier zuzuführende Energiemenge, gleichgültig ob das Verfahren im Martinofen oder im elektrischen Ofen ausgeführt wird, hat nur die zum Schmelzen des Einsatzes und die zur Läuterung nöthige Temperatur zu erzeugen. Die theoretische Berechnung der aufzubringenden Wärmemenge ergibt für den Schrottprocess:

- a) wenn das Roheisen flüssig eingesetzt wird $378\,360\text{ w} = 438$ Kw.-Stunden,
- b) wenn das Roheisen kalt eingesetzt wird $753\,560\text{ w} = 871$ Kw.-Stunden.

Der Kraftaufwand beim Stahlprocess berechnet sich nun nach Angaben von:

a)	Harmet	bei flüssigem Eisen auf 620 Kw.-Std.			
	Keller	„ „ „ „	694	„	
	Gin	„ „ „ „	600	„	
b)	Conley	„ kaltem Einsatz „	920	„	
	Héroult	„ „ „ „	882	„	
	Kjellin	„ „ „ „	966	„	

Die Héroult'sche Zahl ist auffallend niedrig; er benutzt allerdings eine Art Vorfrischprocess. Im Durchschnitt kann man also als wirklichen Energieverbrauch beim Stahlprocess bei kaltem Einsatz 900 bis 950 Kw.-Std. annehmen. — Die von den Erfindern für die fertigen Producte angegebenen Selbstkostenberechnungen geben keinen directen Vergleich der einzelnen Verfahren, weil Material und Kraftkosten an verschiedenen Orten verschieden sind. — Zum Vergleich des hüttenmännischen und des elektrischen Verfahrens ist zu beachten, dass in beiden Fällen Erz, Zuschlag und Reductionsmaterial nach Natur und Menge die gleichen sind, man ersetzt im elektrischen Ofen nur die durch den Heizkoks gelieferte Wärmemenge durch elektrische Wärme. Die ganze Frage reducirt sich also darauf, ob an einem bestimmten Orte eine gewisse Menge Koks theurer oder billiger ist wie die dem Heizwerthe entsprechende Energiemenge. In Deutschland kostet jetzt der Koks 15 Mk., Verein. Staaten (Connellsville) 16 Mk., England (Middlesbr.) 16 Mk., Frankreich (Livet) 32 Mk., Chile 80 Mk., Brasilien 48 Mk. Die Kosten für elektrische Energie betragen in Deutschland für das Kw.-Jahr 108,80 Mk. mit Hochofengichtgas, und ebenso mit Wasser (die Preise sind in letzter Zeit etwas gestiegen), die Kw.-Std. also 1,28 Pfg. mindestens. In Amerika beträgt der Preis für das Kw.-Jahr ebenfalls 108,80 Mk., bei Benutzung von Wasserkraft auch 81,60 Mk., die Kw.-Std. also 0,96 bis 1,28 Pfg.; in den Alpen 40 bis 54 Mk., d. i. 0,47 bis 0,64 Pfg.; in Chile soll dagegen die Wasserkraft für 24 Mk. zu haben sein. Rechnet man nun die Verhältnisse z. B. an einem Rotheisenstein von der Lahn durch, so sind erforderlich für alle Reductionen 413 k, für den Wärmearaufwand 566 k Kohlenstoff. Diese 566 k entsprechen 662,3 k Handelskoks im Werthe von 9,93 Mk. Andererseits sind zur Erzeugung derselben Wärmemenge nach dem ermittelten Durchschnittswerthe 2688 Kw.-Std. aufzuwenden, die in Deutschland nach den vorher angegebenen Preisen mindestens 34,40 Mk. kosten. Die Roheisenerzeugung im elektrischen Ofen kostet also zunächst 24,47 Mk. mehr, wozu noch 10 bis 15 Mk. Elektrodenabbrand kommen. Während sich also nach dem bisherigen Verfahren 1 t Roheisen aus diesem Erz zu 58,20 Mk. herstellen lässt, würde die Herstellung auf elektrischem Wege mindestens 92 Mk. kosten. — Bei Brauneisenstein, Minette, Spath, Magneteisenstein schwankt der Mehraufwand (ohne Elektroden) zwischen 14,35 und 35,39 Mk. und beträgt im Mittel 22 Mk., mit Elektrodenabbrand also 35 Mk. ungefähr. Diese Zahl zeigt, dass dem Hochofenprocess in Deutschland keine Concurrency durch den elektrischen Ofen erwächst. Dasselbe gilt von England und den Vereinigten Staaten, wo ebenfalls genügende Mengen Kohle

und nur unreine Erze zur Verfügung stehen. — Die Verhältnisse ändern sich aber in brennstoffarmen Ländern mit billigen Wasserkraften, wie z. B. in Südamerika. Bei den angeführten Kosten würde dort die elektrische Erhitzung um 24 bis 43 Mk. billiger sein; dort ist allerdings auch noch der Reductionskoks um 26 Mk. theurer als in Deutschland, und der Abbrand von Elektrodenkohle kostet dort 20 bis 25 Mk., dafür sind dann wahrscheinlich aber auch die Erze billiger. Dort ist also vielleicht die Durchführung möglich. — Auch bei der Umwandlung des Roheisens in Stahl sind in beiden Fällen der Einsatz und die Zuschläge dieselben, es handelt sich also nur um die Kosten der Erhitzung des Metallbades und der Schlacke. Neuere Martinöfen erzeugen 1 t Martinstahlblöcke mit 220 k Kohle, andererseits brauchen die elektrischen Öfen 900 bis 950 Kw.-Std., es stehen sich also (Kohle 10 Mk.) die Kosten von 2,20 Mk. im Martinofen und 11,50 bis 12 Mk. im elektrischen Ofen gegenüber. Der Martinofen arbeitet hier also, abgesehen von seinem bedeutend grösseren Fassungsvermögen, um wenigstens 10 Mk. billiger, das sind ungefähr 14 Proc. der Selbstkosten. — Nun haben Kjellin und Benedicks in ihrem Gysingeofen aus feinem Holzkohlenroheisen und Abfällen von Holzkohlenschmiedeeisen einen wirklichen Tiegelstahl hergestellt. Die Selbstkosten werden zu 171,50 Mk. angegeben, wovon allein 130 Mk. auf den Einsatz entfallen. Da nun in Deutschland die Kosten sowohl für Kraft wie für den Einsatz ungefähr dieselben sind, so lässt sich auch hier ein Tiegelstahl zu diesem Preise im elektrischen Ofen erzeugen. Von dem jetzigen Tiegelstahlverfahren sind keine Selbstkosten bekannt, man kann aber folgende Ueberschlagsrechnung anstellen: 1 t Tiegelstahl braucht zur Erhitzung 1200 k Kohle (= 12 Mk.) und 35 bis 40 Tiegel (5 Mk.), die nur 3 bis 5 Schmelzungen halten; die Unkosten für Schmelzung und Tiegel betragen also für 1 t Tiegelstahl 50 bis 70 Mk. Aus dem Gysingeofen lassen sich Abstiche von 1 t Metall entnehmen. Die Unkosten für Reparatur und Mauerung werden mit 8,50 Mk. angegeben, so dass hier die Kosten für Ofen und Schmelzung auf rund 28 Mk. kommen. In diesem Falle arbeitet der elektrische Ofen also billiger. Die elektrothermische Eisenraffination kann demnach auch bei uns mit dem kostspieligen Tiegelgussverfahren in Wettbewerb treten. (Vgl. Stahleisen 1904, 682.) Bei uns wird also der Hochofen nach wie vor die Reduction der Erze weiter besorgen, und die gewöhnlichen Stahlsorten werden auch weiter im Martinofen oder Bessemerbirne hergestellt werden. Nur für feine Specialstahlarten kann der elektrische Ofen aber ökonomisch Verwendung finden.

Zur Herstellung von elektrolytischem Eisen verwendet C. F. Burgess und C. Hambuechen (Elektrotechn. 1904, 11, 76) eine Lösung von Ferro-Ammoniumsulfat.

Elektrolyteisen. Nach A. Skrabal (Z. Elektr. 1904, 749) existieren zwei wesentlich verschiedene Verfahren, welche auch zu zwei verschiedenen Sorten von Elektrolyteisen führen. Das nach dem ersten Verfahren: Ferrosalz als Elektrolyt, Eisen als Anode, geringe Spannung

und geringe Stromdichte erhaltene Eisen wird als A-Eisen bezeichnet. Das zweite Verfahren: Platin als Anode, grössere Spannung, grosse Stromdichte, und der Elektrolyt enthält das zweiwerthige Eisen, liefert das B-Eisen. Das A-Eisen ist silberweiss und ungemein hart. Das B-Eisen ist von mehr grauer Farbe, weniger compact, und die dem A-Eisen eigenthümliche Härte erscheint weniger ausgeprägt. Da die Bedingungen dieser beiden extremen Verfahren beliebig combinirt werden können (z. B. Ferrochlorid als Elektrolyt, Eisen als Anode, grosse Stromdichte und Spannung, oder complexes Ferrosalz als Elektrolyt, Eisen als Anode und geringe Stromdichte), so existiren auch zwischen diesen beiden Eisensorten alle übrigen Sorten von Elektrolyteisen, welche sich in ihren Eigenschaften bald mehr dem A-Eisen, bald mehr dem B-Eisen anschliessen. — Alle bisherigen Verfahren der Herstellung von A-Eisen sind dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt aus einer Lösung von Ferrochlorid, Ferrosulfat oder Ferroammonsulfat unter etwaigem Zusatz von MgSO_4 , MgCl_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ oder NH_4Cl als „Leitsatz“ besteht, während sich Eisen als Anode vorfindet. Wesentliche Unterschiede bestehen bloss bezüglich der Stromgrössen, der Temperatur des Elektrolyten und des Umstandes, ob die Elektroden oder der Elektrolyt bewegt werden oder nicht. — Nach Skrabal wird durch wiederholtes Fällen von basischem Eisensulfat aus einer Lösung von Eisenammoniumalaun, durch elektrolytische Reduction des Ferrisalzes und Auskrystallisiren oder Fällen mit Alkohol nach Zusatz von reinem Ammonsulfat zunächst reines Ferroammonsulfat hergestellt. Nach dem Lösen dieses Salzes in Ammonoxalatlösung wird zuerst auf einer starken Platinelektrode von $5 \times 2,5$ cm und unter Anwendung eines Platindrahtes als Anode das Eisen auf der ersteren elektrolytisch nach der bekannten Classen'schen Methode gefällt. Dann werden die Pole eines Accumulators (90 Ampèrestunden) mit Hilfe eines Widerstandes von 20 Ohm geschlossen, und von 4 Ohm wird zur Zelle abgezweigt. Der Elektrolyt besteht aus einer Lösung des nach obiger Methode gereinigten Mohr'schen Doppelsalzes. Als Anode dient die mit dem Elektrolyteisen bedeckte Platinelektrode und als Kathode zwei Platinbleche von $2,5 \times 1$ cm, welche vor dem Einhängen ausgeglüht und mit Alkohol befeuchtet werden. Die Elektroden ragen nur so weit in den Elektrolyten, dass die Entfernung des oberen Randes derselben von der Oberfläche des letzteren 0,5 cm beträgt. Der Abstand der beiden Kathodenbleche von der Anode beträgt 1 cm. Das bedeckte Becherglas, in welchem sich der Elektrolyt befindet, muss sehr hoch sein, damit der an der Anode sich bildende Schlamm zu Boden fallen kann, ohne die Flüssigkeit zu verunreinigen. Nach der Elektrolyse werden die Kathoden der Reihe nach mit Wasser, absolutem Alkohol und Aether gewaschen und einige Secunden in den Trockenschrank gehalten, worauf sie im Exsiccator aufbewahrt werden. Entfernt man von Zeit zu Zeit die Anode und ersetzt sie durch eine neue, so kann man auf diese Art das A-Eisen in Form von Platten von beliebiger Dicke erhalten. — Das so hergestellte Elektrolyteisen ist von

schöner, silberweisser Farbe, stark glänzend und wahrscheinlich von krystallinischer Structur. Letztere ist jedoch bei 35facher Vergrösserung noch nicht zu erkennen. Bringt man eine Platinelektrode, welche mit dem nach obigen Angaben erzeugten A-Eisen bedeckt ist, in warme, verdünnte Schwefelsäure, so löst sich das Eisen nur sehr langsam auf, und die Gasentwicklung findet in Form einzelner grosser Blasen am Platindraht statt. Der feuchten Luft ausgesetzt rostet dasselbe, wenn auch nicht so leicht wie technisches Eisen. Dagegen erhielt man mitunter ein Product, das gegenüber chemischen Einflüssen sehr widerstandsfähig war. Ferner ist das A-Eisen besonders durch seinen hohen Härtegrad ausgezeichnet. Diese Eigenschaft hat ihm den Namen „Stahl“ eingetragen, trotzdem das Elektrolyteisen von dem, was man in der Technik als Stahl bezeichnet, grundverschieden ist. Ueber den Grad der Härte liegen bis jetzt keine bindenden Bestimmungen vor. Derselbe mag je nach der Herstellungsart von Fall zu Fall verschieden sein. In der Regel ist das A-Eisen im Stande, Glas zu ritzen. Nach Lenz liegt die Härte zwischen Apatit und Feldspath. Nach Roberts Austen hat das Elektrolyteisen nicht immer, aber doch manchmal Diamanthärte (?). Versucht man das A-Eisen zu biegen, so zerbricht es wie Glas. Nach dem Ausglühen lässt es sich aber wie Blei an einer Stelle wiederholt nach beiden Richtungen falten ohne zu brechen. Seine Härte liegt dann nach Lenz zwischen Flusspath und Apatit.

Zum elektrischen Schmelzen, Löthen und Schweissen von Metallen verwendet H. Zerener (D. R. P. Nr. 154 335) den Lichtbogen unter Mitwirkung von Gasen zur Aufhebung der schädlichen Einflüsse des Bogens auf das Zusatzmaterial oder zur Erzielung einer reinen und vollkommenen Verbrennung der Kohlen. Der Bogen wird dabei entweder zwischen den Enden zweier concentrisch angeordneter, röhrenförmiger Kohlenelektroden oder zwischen dem Ende einer Kohlenelektrode und einem in der Achse der Kohlencylinder befindlichen, als Zuschlag dienenden Metallstabes gebildet, während in den Zwischenräumen ein einfaches Gas oder zwei einfache Gase getrennt oder gleichzeitig in Anwendung kommen können. Die Kohlencylinder wie der Metallstab sind achsial beweglich.

Eisengiesserei. Der Cupolofen von A. Zenzes (D. R. P. Nr. 148 891) ist gekennzeichnet durch zwei Abstichlöcher in Höhe der Ofensohle, von denen das eine das Eisen nach dem Converter, das andere in einen Sammelherd leitet, aus welchem es in die Giesspfanne abgelassen werden kann.

Schmelzofen. Nach H. Krumrei (D. R. P. Nr. 150 173) mündet das den Gebläsewind zuführende Rohr *a* (Fig. 94) nach unten in zwei um den Ofenmantel concentrisch angeordnete ringförmige Rohre *b* und *c*. Von jedem dieser Rohre gehen nach unten je drei knieförmige Rohrstücke *d* und *e*, deren Mundöffnungen *f* und *g* in Höhe der Brennzonen in der Ofenwand mit gleichen Abständen voneinander angebracht sind. Die Regelung der Windzufuhr geschieht durch eine Klappe *h*,

welche in dem unteren Ende des Rohres *a* derart drehbar angeordnet ist, dass man durch Umlegen derselben entweder die Oeffnung zum äusseren Ringrohr *c* oder die zum inneren Ringrohr *b* verschliessen kann. Durch entsprechende Stellung der Klappe *h* kann somit der Wind in den Ring *b* oder, wie in der Zeichnung dargestellt, in den Ring *c* eingelassen werden.

Cupolofen mit Vorrichtung zum Kühlen der Abgase und zum Zurückhalten der Funken durch Wasser des Hessen-Nassauischen Hüttenvereins (D. R. P. Nr. 150 622). Bei diesem Cupolofen ist unterhalb eines seitlichen Abzugsrohres *c* (Fig. 95) ein Behälter mit Wasser constanten Spiegels derart angeordnet, dass bei

Fig. 94.

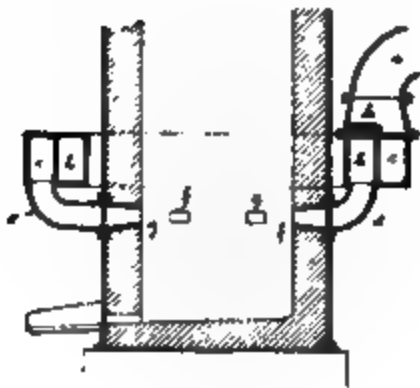


Fig. 95.

geschlossener Beschickungsöffnung einerseits die Gichtgase das Wasser bei ihrem Entweichen ins Freie aufsteigen und dabei gekühlt und von Funken und Staub befreit werden, andererseits die Schmelzsäule im Ofen stets unter gleichmässig hohem Druck gehalten wird.

Verstärkung des Mauerwerks von Schachtöfen nach Actiengesellschaft der Dillinger Hüttenwerke (D. R. P. Nr. 156 037). Jede Steinlage wird aus zweierlei seitlich radial begrenzten Steinen *a* und *b* (Fig 96) gebildet, von denen bei der Sorte *a* die Seitenflächen nach innen, bei der Sorte *b* diese Flächen nach aussen zusammenlaufen. Der Verband wird dadurch erzielt, dass die Fugen der einzelnen Steinlagen sich kreuzen. Bei der Anordnung hat man nun, um ein Auseinandertreiben des Mauerwerks zu verhindern, die Steine, welche mit ihren verjüngten Enden nach dem Innern des Ofens hin gerichtet sind, untereinander zu verklammern, da die Steine *b* von innen aus keilförmig zwischen die Steine *a* eingreifen.

Fig. 96.

a

Werden also die Steine *a* in ihrer Lage verankert, so sind auch die Steine *b* in ihrer Lage gesichert. Man umschliesst zum Zwecke der Verankerung der Steine *a* die senkrechte Aussenfläche, sowie die beiden senkrechten Seitenflächen eines jeden Steines *a* mit einem der Steinform entsprechend gestalteten Bügel *cde* aus Flacheisen, dessen Breite zweckmässig der Steindicke einschliesslich der Fuge gleich ist. Die beiden äusseren Kanten der Steine *a* sind so weit gebrochen, dass nach Aufsetzen des Bügels *c* an jeder Ecke zwischen Stein und Bügel noch ein Loch zur Aufnahme eines Ankerstabes *g* verbleibt. In der nächstfolgenden Schicht wird ebenso verfahren, nur werden die Steine nach Art eines Gitterverbandes gegen die Steine der vorigen Schicht versetzt. Hierbei greifen die Ecken der Bügel der einen Schicht so weit über die Ecken der Bügel der darüber oder darunter liegenden Schicht, dass die Aussparungen in den Steinen *a* zum Hindurchführen der senkrechten Ankerstangen *g* sich decken.

Die Schutzvorrichtung gegen Verbrennen für Tiegel zum Schmelzen von Metallen mit Unter- oder Seitenwindfeuerung von G. Ostermann (D. R. P. Nr. 154 605) besteht aus einer auswechselbaren Kappe *d* (Fig. 97) aus Graphit o. dgl., welche nach Verschleiss durch eine neue ersetzt werden kann.

Vorrichtung zum Ableiten schädlicher Dämpfe und Gase mittels einer über den Giesstiegel gestellten, mit dem Abzugskanal verbundenen Kappe von W. Lynes (D. R. P. Nr. 151 451).

Herstellung dichter Gussstücke unter anhaltendem Zuführen wieder abfliessenden Metalles in die Gussform. Um nach A. Sauveur (D. R. P. Nr. 154 887) die Bildung von Hohlstellen im

Fig. 97.

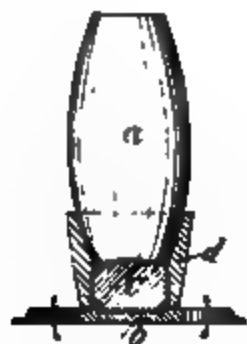


Fig. 98.



oberen Theil der Gussform zu vermeiden, werden auf einer gemeinsamen Platte *S* (Fig. 98) mehrere Formen *C* hintereinander aufgestellt. (Vgl. Berghzg. 1904, 77.)

Beider Vorrichtung zum Giessen von Rohmetallen wird nach Benrather Maschinenfabrik (D. R. P. Nr. 154 502) eine endlose Giesskette benutzt, deren Mulden nach dem Einguss des Metalles in ein Wasserbad geleitet werden, um die Abkühlung des Metalles herbeizuführen bez. zu beschleunigen. Das Wesen der Er-

findung liegt darin, dass zwei Wasserbäder benutzt werden, die derart übereinander angeordnet sind, dass die Mulden nach Durchlaufen des oberen Wasserbades in das untere Bad geleitet werden. Hierdurch wird die bei derartigen Vorrichtungen erhebliche Baulänge der Anlage ganz wesentlich verkleinert.

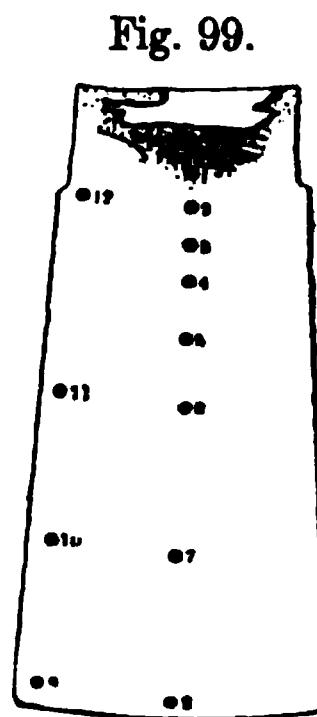
Die Vorrichtung zur Herstellung dichter Stahlgussblöcke von H. Harmet (D. R. P. Nr. 145 920) ist dadurch gekennzeichnet, dass der im Sockel der Gussform beweglich angeordnete Boden mit einem Eingussmundstück versehen ist, so dass nach dem Füllen der Form auf diesem Wege durch Heben des Bodens nicht nur das Metall zusammengedrückt, sondern gleichzeitig auch der verlorene Kopf von dem Eingusskanal abgesichert wird.

Das Verfahren zum Freilegen und Ausfüllen der Lunker in gegossenen Stahlblöcken mittels des elektrischen Schmelzverfahrens von Thyssen & Cp. (D. R. P. Nr. 151 047) besteht darin, dass mittels des elektrischen Lichtbogens die Decke des Blockes geschmolzen, dann der Kohlenstift in den Hohlraum eingeführt und dessen Wandung ebenfalls geschmolzen wird, so dass das Ausgiessen des Hohlraumes durch Hinzugießen geschmolzenen Stahls stattfinden kann.

Verfahren zum Giessen von Stahlgussgegenständen, insbesondere Panzerplatten mit verschiedenen harten Schichten innerhalb des Querschnitts. Nach B. Aschheim (D. R. P. Nr. 146 722, 147 037 u. 147 038) werden ebene, gelochte Platten, gelochte Well- oder Buckelbleche oder Drahtnetze in die Gussform gehängt, um die Materialschichten der Platte innig zu verbinden.

Das Verfahren zur Herstellung dichter Stahlblöcke von Riemer hat sich nach Angaben desselben (Stahleisen 1904, 392) bewährt.

Fig. 99 zeigt den Durchschnitt eines derartigen Stahlblockes, von welchem Proben untersucht wurden:



Nr.	C	Mn	S	P	Si
1	0,73	0,77	0,13	0,117	—
2	0,50	0,73	0,057	0,066	—
3	0,39	0,73	0,033	0,035	—
4	0,37	0,72	0,030	0,031	—
5	0,34	0,72	0,027	0,030	—
6	0,34	0,87	0,028	0,028	—
7	0,35	0,88	0,028	0,025	—
8	0,33	0,87	0,028	0,022	—
9	0,34	0,87	0,026	0,028	—
10	0,37	0,88	0,026	0,028	—
11	0,37	0,87	0,024	0,026	—
12	0,36	0,89	0,030	0,026	—
Chargen- probe	0,37	0,82	0,026	0,031	0,074

Daraus ergibt sich, dass die mit dem Verfahren verbundene Saigerung vortheilhaft für die Beschaffenheit der Blöcke ist, denn die mit Verunreinigungen angereicherten Partien liegen so dicht an dem Lunker, dass sie immer mit dem Kopf entfernt werden, da der Schmied doch immer eine kleine Reserve im Gewicht haben muss, um auf alle Fälle auszukommen. Das Verfahren kann man aber mit festem Brennmaterial, welches auch Schwefel enthält, z. B. Koks, nicht ausüben, da dann auch noch dieser Schwefel von dem Block aufgenommen werden würde, wodurch die Anreicherung wohl das zulässige Maass überschreiten könnte.

Metallurgie des Gusseisens. Nach Moldenke (Stahleisen 1904, 527) ist die grösste und vielleicht am wenigsten beachtete Schwierigkeit, mit welcher die Giessereitechnik zu rechnen hat, das Vorhandensein von aufgelöstem Eisenoxydul im Roheisen und im Schrott, welcher zur Herstellung von Gussstücken verwendet wird, die einer grossen Beanspruchung ausgesetzt sind. Zur Desoxydation wird Ferromangan, Aluminium, besonders aber Titan empfohlen.

Den Einfluss gasförmiger Producte auf Roheisen prüfte J. Gayley (Eng. Min. 77, 609). Der Stickstoffgehalt des Eisens hatte keinen nachweisbaren Einfluss auf die Festigkeit des Gusses.

Gusseisen dehnt sich, nach einem Vortrage von A. Outerbridge im Franklin-Institut, beim wiederholten Erhitzen aus. Da Stahlformguss im Feuer nicht wächst, wird die praktische Folgerung aus diesem Verhalten des Gusseisens dahin gehen, sämtliche Gussstücke, welche der Einwirkung hoher Temperaturen ausgesetzt sind, aus Stahl anzufertigen. (Stahleisen 1904, 410.)

Angewandte Chemie im Giessereibetriebe bespricht O. Leyde (Stahleisen 1904, 879). Theoretisch sollte jeder Wandstärke ein gewisser Siliciumgehalt entsprechen:

Härtestufe	Wandstärke mm	Proc. Siliciumgehalt		
		erstrebt	Verlust	Einsatz
extra weich	unter 5	3,00	0,45	3,45
sehr weich	5 bis 10	2,55	0,35	2,90
weich	10 „ 15	2,35	0,30	2,65
mässig weich	15 „ 25	2,20	0,25	2,45
mittel	25 „ 40	1,93	0,17	2,10
mässig hart	40 „ 60	1,76	0,12	1,88
hart	60 „ 90	1,55	0,09	1,67
sehr hart	90 „ 140	1,33	0,06	1,39
extra hart	140 „ 200	1,14	0,05	1,19
special	über 200	1,02	0,04	1,06

Auf die Besprechung des praktischen Betriebes sei verwiesen.

Verwendung von Manganerzen als Entschwefelungsmittel beim Schmelzen von Gusseisen. Versuche von

W e d e m e y e r (Stahleisen 1904, 1316) ergaben, dass geringe Mengen von Manganerzen einen nennenswerthen Einfluss zu Gunsten eines niedrigen Schwefelgehaltes nicht auszuüben vermögen; dass vielmehr nur durch grosse Erzmengen der Schwefel des Koks am Uebertritt ins Eisen verhindert werden kann, während es überhaupt nicht gelungen ist, dem Eisen selbst auch nur einen Theil des bereits vor dem Schmelzen darin enthaltenen Schwefels zu entziehen. Dieser Vorthail ist jedoch mit unverhältnissmässig hohen Kosten und gesteigertem Abbrand an Silicium und Eisen verbunden, andererseits ist es aber möglich, durch entsprechenden Kalkzusatz, also mit weit billigeren Mitteln, den Schwefelgehalt des Gusses in angemessenen Grenzen zu halten.

Die Wirkung des Kalkzuschlags im Cupolofen untersuchten Sulzer-Grossmann und F. Meyer (Stahleisen 1904, 28). Mit zunehmendem Kalkzuschlag sinkt besonders der Schwefelgehalt des Eisens, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Kalksteinzuschlag in k f. d. Satz	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Kalksteinzuschlag a Proc. des Koks	0	3,3	6,66	10,—	13,3	16,6	20,—	23,3	26,6	30,—	33,3
ilicium . . .	1,44	1,50	1,70	1,78	1,61	1,56	1,75	1,57	1,38	1,48	1,57
angan . . .	0,35	0,38	0,37	0,39	0,40	0,35	0,37	0,41	0,60	0,37	0,39
osphor . . .	0,48	0,51	0,50	0,54	0,43	0,55	0,54	0,53	0,69	0,49	0,54
hwefel . . .	0,128	0,156	0,133	0,140	0,114	0,101	0,116	0,102	0,088	0,085	0,10

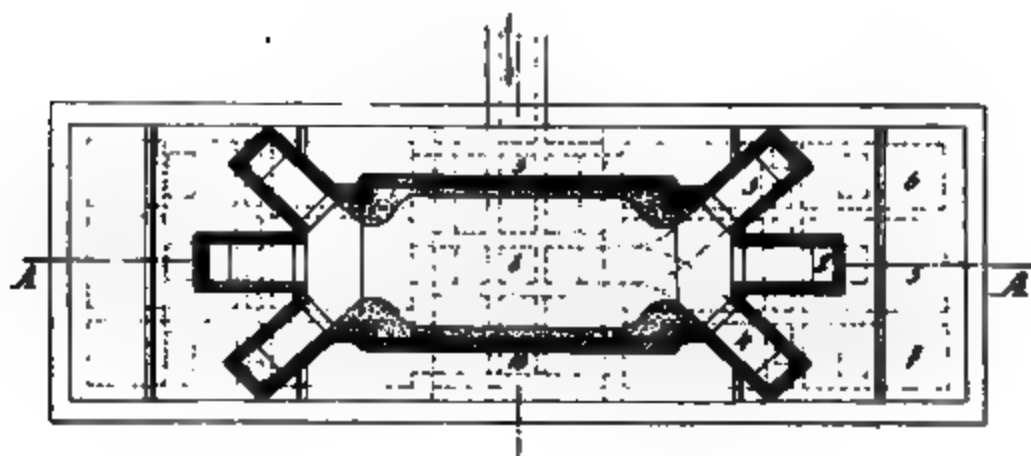
Schlackenmenge und Höhe des Abbrandes zeigt folgende Tabelle:

Kalksteinzuschlag in k f. d. Satz	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
hlackengew. f. d. t Eisen . .	24	30,—	29,1	36,6	56,5	58,—	63,9	69,—	79,9	80,6	81,—
sengehalt in Proc.	—	14,40	15,32	11,98	14,20	14,—	9,96	11,43	11,80	12,—	12,20
angangehalt in Proc.	—	4,07	5,66	5,70	3,72	4,50	2,67	4,00	4,96	5,42	2,44
brand an Eisen in k f. d. t . .	—	4,32	4,46	4,38	8,02	8,12	6,36	7,89	9,42	9,67	9,88
brand an Man- gan in k f. d. t	—	1,22	1,65	2,09	2,10	2,61	1,71	2,76	3,96	4,37	1,98
ilicium-Abbrand in k f. d. t . .	—	2,30	2,55	2,67	2,42	2,34	2,54	2,36	2,07	2,22	2,36
sammt-Abbrand in k f. d. t . .	—	7,84	8,66	9,14	12,54	13,07	10,61	13,01	15,45	16,26	14,22
sammt-Abbrand in Proc. . . .	—	0,784	0,866	0,914	1,254	1,307	1,061	1,301	1,545	1,626	1,422

Herdfrischen. Flammofen zur Erzeugung von Stahl von V. Defays (D. R. P. Nr. 155 267) ist dadurch gekennzeichnet, dass der Gaskanal zwischen zwei übereinander liegenden Heissluftkanälen liegt, von denen der untere vorzugeweise dazu dient, die chemische Wirkung des unteren, das Metallbad berührenden Theiles der Flamme zu regeln. Es münden in jede Verbrennungskammer drei Kanäle 2, 3 und 4 (Fig. 100 u. 101), von denen der Kanal 2 in halber Höhe der Verbrennungskammer 1 mündet und zum Eintritt des Gases dient, während

Fig. 100.

Fig. 101.



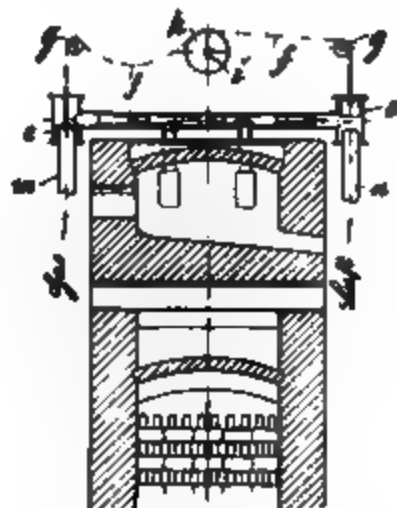
die Kanäle 3 und 4 oberhalb bez. unterhalb des Gaszuführungskanals 2 angeordnet sind und zur Einführung der Luft dienen. Die Achsen dieser drei Kanäle laufen auf einen Punkt zu, um nach Möglichkeit den gebräuchlichen Anordnungen gemäss eine innige Mischung der Luft und des Gases zu gewährleisten. Einem jeden der drei Kanäle entspricht ein Wärmespeicher. In der Zeichnung sind die Gaskammern mit 5 und die Luftkammern mit 6 und 7 bezeichnet. Jede Gruppe von zwei einander gegenüber gelegenen Kammern an jedem Ende des Ofens besitzt ein Umkehrventil 8, 9 und 10, das zwischen den beiden Wandungen der Kammern angebracht ist. Ausserdem ist der Ofen mit dem gewöhnlichen Zubehör, namentlich mit einer Klappe zum Regeln des Gases und zwei Klappen zum Regeln der Luft versehen. Diese in der Zeichnung

nicht dargestellten Klappen ermöglichen, das richtige Verhältniss zwischen den Gas- und Luftmengen herzustellen, die in die Kammern treten sollen, welche die vor der Umkehrung der Ventile aufgenommene Wärme wieder zurückgeben. Jede Kammer ist noch mit einer Schornsteinklappe 11 und 12 ausgestattet, wodurch man die aus dem Ofen tretende Flamme passend zwischen den verschiedenen Kammern, welche wieder geheizt werden, vertheilen kann. Wenn dem Ofen flüssiges Roheisen unmittelbar von einem Hochofen zugeführt wird, so ist die Temperatur zu Anfang ungefähr 1200 bis 1400°. Da aber die Entkohlung und die Entphosphorung nur bei höheren Temperaturen, zwischen 1650 und 1700°, stattfinden, so muss man vor allem das Bad auf diese Temperatur bringen. Zu Anfang des Vorgangs beschäftigt man sich nur mit dem Heizen und nicht mit dem Frischen. Dies wird erzielt, indem man eine nahezu gleiche Luftmenge unter das Gas und über das Gas durch die Kanäle 3 und 4 eintreten lässt, um die Flamme möglichst heiss zu erhalten. Sobald die gewünschte Temperatur erreicht ist, beginnen die Entkohlung und die Entphosphorung. Zu diesem Zweck lässt man weniger Luft über den Gasstrom und andererseits einen Ueberschuss an stark erhitzter Luft unter den Gasstrom treten. Man erhält auf diese Weise einen Ueberschuss an Luft auf der ganzen Ausdehnung der unteren Fläche der Flamme in Berührung mit dem Bad. Wenn die Oxydation des Kohlenstoffs und des Phosphors sich genügend vollzogen hat, unterdrückt oder vermindert man durch Einstellung der Klappe den Luftstrom am unteren Theil der Flamme; diese wird mithin so wenig oxydirend als möglich, und man vermeidet auf diese Weise die nutzlose Oxydation des Eisenbades.

Bei dem Regenerativofen von P. Harden und J. Jonsson (D. R. P. Nr. 147 093) werden Gas und Kühltluft durch die Formen oder Düsen *a* und *b* (Fig. 102 u. 103) so eingeleitet, dass, wenn durch die

Fig. 102.

Fig. 103.



Öffnung *a* Gas eintritt und mit der Verbrennungsluft aus dem Regenerator *c* verbrennt, zugleich Kühltluft durch die Form *b* eingeblasen wird,

um die aus dem Ofenraum austretenden und in den Regenerator *d* einströmenden Abgase abzukühlen. Beim Umschalten des Betriebes strömt Gas durch die Oeffnung *b* und Kühlluft durch die Oeffnung *a* hinein. Zu diesem Zweck sind mit den für die Leitung des Gases in die Formen *a* und *b* bestimmten Kanälen verschliessbar verbundene Kanäle oder Rohre zur Leitung der Kühlluft in dieselben Formen vorgesehen. Zum Abschliessen der Gas- und Luftkanäle kann man von aussen regelbare Wasserverschlüsse oder ebenfalls von aussen regelbare Dreiweghähne oder sonstige Einrichtungen benutzen. Das alternirende Oeffnen und Schliessen der Gas- und Kühlluftkanäle kann auch selbstthätig erfolgen. — Bei dem Ofen sind in der Zuleitung für die Düse oder Düsen *a* zwei Glocken *e* vorgesehen, welche je einen Wasserverschluss bilden und entweder den Gaszutritt aus Rohr *m* und den Kühlluftzutritt aus Rohr *n* freigeben. Die Glocken *e* sind durch eine Schnur *f* o. dgl. verbunden, die oberhalb jeder der beiden Glocken *e* über eine Rolle *g* läuft und ungefähr in der Mitte zwischen ihnen an dem Umfang eines Rades oder einer Scheibe *h* befestigt ist, welches oder welche auf einer mittels eines Zahnrades *l* drehbaren Welle *i* sitzt. Für die Form oder Düse *b* sind gleiche Zuleitungen und gleiche Wasserverschlüsse bildende Glocken *e* am anderen Ende des Ofens vorgesehen und ebenfalls mittels einer über Rollen *g* laufenden Schnur mit einem zweiten auf der Welle *i* sitzenden Rade *k* verbunden, aber derart, dass der Befestigungspunkt dieser Schnur an dem Rade *k* eine der Lage des Befestigungspunktes der Schnur *f* am Rade *h* diametral gegenüberliegende Lage zur Achse *i* einnimmt. Wenn das Rad *h* sich also in der Lage, in der der Befestigungspunkt der Schnur oben ist, befindet, so liegt der Befestigungspunkt der an dem Umkreise des Rades *h* angebrachten Schnur unten. Durch Drehung der Welle *i* in der einen oder anderen Richtung an dem einen oder dem anderen Ende des Feuerherdes kann man daher ein Einblasen von Gas und zugleich an dem entgegengesetzten Ende ein Einblasen von Luft bewerkstelligen.

Vorrichtung zum Kühlen der Verbrennungsluft in Martinöfen von J. d'Agimont (D. R. P. Nr. 146 203) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Luftzüge zwischen den Lufterhitzungskammern und den Köpfen der Heizzüge durch abschliessbare Kanäle mit der Aussenluft in Verbindung stehen, zu dem Zwecke, durch deren Freigabe den Zutritt kalter Luft zu ermöglichen und dadurch ein schnelles Fallen der Temperatur im Ofen herbeizuführen.

Entfernen der Schlacke beim Herdofenschmelzen. Nach Th. Lanser (D. R. P. Nr. 154 587) bezeichnet in Fig. 104 *a* den Schmelzraum, *b* die Arbeitsthür, *c* die Austrittsoeffnung und *d* die Abflussrinne für die Schlacke, *e* das Metallbad, *f* die flüssige, vorgetriebene Schlacke. Der Theil des Strahlrohres *g*, der in den Ofenraum eintritt, ist mit einer gegen Hitze schützenden Hülle *j* versehen, welche aus einer schwer schmelzbaren Masse besteht oder durch Wasser gekühlt werden kann. Die das Strahlrohr *g* tragende Hülse *k* dreht sich mit ihrer

Gabel um einen wagrechten Zapfen *l*, welcher in eine um einen senkrechten Bolzen *n* drehbare Lagerhülse eingelassen ist. Der Bolzen *n* ist in einem auf der Plattform eines dreirädrigen Wagens *p* angeordneten

Fig. 104.

Gestell *o* drehbar. Das vordere Wagenrad *s* ist mittels Gabel *t* und Zapfen *u* drehbar, so dass der Wagen leicht nach allen Richtungen gefahren werden kann. Zur leichteren Handhabung und Gewichtsausgleichung des Strahlrohres *g* dient ein Gegengewicht *v*, welches an dem rückwärts verlängerten Ende des Rohres *g* angebracht ist. — Wenn die Schlackendecke eines der vorhandenen Herdöfen abgeblasen werden soll, wird der Wagen vor die Arbeitstür dieses Ofens gefahren. Der Arbeiter bestreicht dann mittels des Strahlrohres *g*, von der Ofenvorderseite beginnend, allmählich die ganze Oberfläche des Bades, bis die Schlackendecke rein abgeblasen ist.

Die Martinöfen der Carnegie Steel Co. bei Duquesne bezeichnet C. W. Tideströms (Jernk. 1903 Heft 11) als Musteröfen. Die Öfen werden meist mit Naturgas geheizt folgender proc. Zusammensetzung:

	Gas in Pittsburg	in Chicago
CO	0,55	—
H	1,89	—
CH ₄	92,84	92,82
C ₂ H ₄	0,20	—
CO ₂	0,02	3,00
O	0,35	0,20
N	3,82	3,78
H ₂ S	0,15	0,20

Auf die Beschreibung der Öfen sei verwiesen. (Oesterr. Bergh. 1904, 340.) — Wenn flüssiges Roheisen in die Öfen zugesetzt wird, zieht während des ersten starken Kochens eine grosse Menge Eisenoxyd durch die Schornsteine ab, wodurch eine grössere Ansammlung von Flugstaub in den Regeneratoren verhindert wird. Bei 50 t-Öfen für Generatorgas aus liegenden Regeneratoren mit starkem Zuge er-

reichte man gewöhnlich 200 bis 250 Hitzen, nach deren Durchführung die Wände einer Reparatur benöthigten; stand alsdann das Gewölbe eine Hitze lang noch kalt, so konnten die Regeneratoren auch noch weiter im Betriebe bleiben. — Die Ladungen der 50 t haltenden Oefen in Duquesne bestanden beim Einsatze aus etwa 263 hk Roheisen gewöhnlich im flüssigen Zustande etwa 263 hk Schrott, 36 hk Kalkstein, 9 bis 14 hk Erz (Hämatit). Die anfänglich eingesetzte Erzmeng e richtet sich theils nach der einzusetzenden Menge flüssigen Roheisens, theils wird sie aber auch nach der Form, in welcher sie zugesetzt wird und nach dem gewünschten Kohlenstoffgehalte von etwa 0,30 bis 0,40 Proc. nach dem ersten kräftigen Aufkochen berechnet. — Beim basischen Processe ist gegenüber dem sauren Processe nur eine kleine Erzmeng e zuzusetzen nöthig; beim ersteren darf man behaupten, dass das Erz seinen ganzen Halt an Sauerstoff zur Bildung von SiO_2 , MnO , CO_2 u. s. w. abgibt. Die Schlacke des basischen Processes wird hauptsächlich mit Kalk und weniger durch Eisenoxydul gesättigt. Beim sauren Processe ist im Erze nahezu die einzige Base zur Neutralisation von SiO_2 vorhanden und ein grosser Theil des Erzes dürfte nur zu FeO reducirt in die Schlacke übergehen. — Während des charakteristischen starken Aufkochens beim basischen Processe scheint der wirksamere Einfluss des Kalkes zu beginnen, indem schwammige Blöcke der Schlacke zur Oberfläche des Bades aufsteigen, die allmählich unter Bildung der für die Aufnahme des Phosphors wichtigen basischen Schlacke verzehrt werden. Nach Aufhören der ersten Aufkochperiode wird eine Probe zur Feststellung des Kohlenstoffgehaltes genommen und Erz nach Maassgabe des Bedarfes zugesetzt; dies wird unter weiteren Probenahmen bis zur Erzielung eines Kohlenstoffhaltes von 0,10 Proc. wiederholt. Wird der Kalk schnell aufgebraucht und eine dünnflüssigere Schlacke erzielt, so ist dies ein Beweis, dass das ursprüngliche Bad aus aussergewöhnlich kieselreichem Materiale bestand und dass mehr Kalk zuzusetzen ist. Wenn die auf der Oberfläche des Bades herumschwimmenden Schwammbildungen des Kalkes allmählich sich aufgelöst haben, setzt man entweder Flussspath oder ein Nebenproduct der Sodaerzeugung zu. Die Hitzen werden bis zu einem Gehalte von 0,10 Proc. Kohlenstoff entkohlt, bei grösserem Kohlenstoffhalte nimmt dieser so begehrl ich Sauerstoff auf, dass die bereits darin enthaltene und von der Schlacke aufgenommene Phosphorsäure theilweise wieder reducirt und vom Stahle aufgenommen wird. Basische Martinschlacken enthalten: SiO_2 17,70 bis 24,35, FeO 15,30 bis 10,90, MnO 7,70 bis 5,32, CaO 38,75 bis 39,15, MgO 6,60 bis 7,58, P_2O_5 13,95 bis 12,70 Proc. — Die Rückkohl ung des Flusseisens erfolgt gewöhnlich durch Zusatz von Koks oder Anthracitkohle direct in den Giesspfannen beim Abstiche. Das flüssige Metall nimmt ungefähr die Hälfte des zugesetzten Kohlenstoffhaltes auf; um auf diese Weise den Kohlenstoffhalt bei 45- bis 50 t-Hitzen um 0,01 Proc. zu steigern, werden 9 bis 10 k Koks bez. Anthracit in gut getrocknetem Zustande in Papierdüten in die Pfannen geworfen. Um eine starke Be-

wegung des Metalls in den Pfannen zu erzielen, werden diese stets so gestellt, dass der Strahl die Seite des Pfanneninhalts trifft, wodurch das darin befindliche flüssige Metall eine drehende Bewegung annimmt. Aluminium wird in erheblich grossen Zusatzmengen bei allen Stahlgliessereien verwendet, indem es gewöhnlich in den Pfannen, zuweilen aber auch beim Gusse der einzelnen Stücke in kleinen Stücken in die Formen geworfen oder in Form eines aufgemessenen oder gradirten Aluminiumstabes beim Giessen in den Stahlstrahl gehalten wird. Die grossen basischen Martinwerke, welche Blöcke liefern, wenden Aluminium lediglich als Beruhigungsmittel bei allzu aufschäumendem Metalle an.

Ununterbrochener Stahlschmelzprocess im feststehenden Martinofen bewährt sich auf den Hütten von B. Hantke (Oesterr. Bergh. 1904, 559). Der Ofen hat zwei oder mehrere übereinander, aber nicht in einer Linie liegende Stichöffnungen, an welche sich eine zweitheilige Rinne anschliesst, deren Arme sich aber in einer Entfernung vom Ofen zu einer einzigen Rinne vereinigen. Mit Hilfe dieser Anordnung kann jederzeit der Ofeninhalt ganz oder theilweise abgestochen werden. Der Ofen wird zunächst mit kaltem reinem Schrott beschickt und dieses Material dann bis zum Schmelzpunkte erhitzt. Ist dieses erreicht, so wird das dem Hochofen oder dem Mischer entnommene Roheisen eingegossen. Wird nun das allmählich einschmelzende Metallbad ganz ruhig, so wird eine entsprechende Menge Eisenerz und Walzensinter zugesetzt, worauf eine weitere Partie Roheisen in den Ofen eingegossen wird. Sollte der Ofen damit nicht ganz angefüllt sein, so wird neuerdings eine Roheisenpartie in den Ofen eingeführt. Der Ofeninhalt wird nun durch Zusatz von Kalk in üblicher Weise entphosphort und, wenn die Entkohlung den gewünschten Grad erreicht hat, abgestochen. Ein 20 bis 25 t-Ofen mit einem tiefen Herd fasst 45 bis 50 t flüssigen Metalls; seine Stichöffnungen sind so angeordnet, dass 25 bis 30 t Metall abgestochen werden können und im Ofen daher 20 bis 25 t Metall zurückbleiben. Die Desoxydation, d. h. das Fertigmachen des Stahles, erfolgt in der Giesspfanne mit Hilfe von kleinen Stücken Holzkohle und Ferromangan, welche Zusätze während des Abstechens in die Pfanne eingetragen werden. Dabei findet eine lebhafte Reaction statt, die durch eine hohe Flamme charakterisirt ist. Der Inhalt der Pfanne beruhigt sich aber bald und man kann dann zum Giessen der Blöcke schreiten. Diese, im Gewichte von 135 k bis 1 t, werden dann weiter auf Träger, Winkeleisen, Handelseisen u. s. w. verarbeitet. Nach dem Abstich wird das obere Stichloch leicht und rasch mit gebranntem Dolomit geschlossen, worauf die etwa nothwendige Ausbesserung des Herdes vorgenommen wird. Diese beschränkt sich in der Regel nur auf die Schlackenzone des Herdes und die Feuerbrücke des Ofens. Nach Fertigstellung dieser Arbeit wird die berechnete Menge Erz und Walzensinter in den Ofen eingetragen und dann eine der abgestochenen Menge Flusseisen entsprechende Menge Roheisen eingeführt.

Während des Eingiessens des Roheisens tritt im Ofen eine heftige Reaction ein, bei welcher eine grosse Wärme entwickelt und in Folge dessen das Ofeninnere trotz der abgestellten Gas- und Luftzuführung stark erhitzt wird. Diese Reaction veranlasst das Vorfrischen des Eisens und ist daher ihr Verlauf auf die Dauer der Schmelze von Einfluss. Der weitere Betrieb ergibt sich aus der obigen Beschreibung.

Darstellung von chromarmem Flusseisen und Flussstahl im Flammofen aus chromreichem Roheisen. Nach O. Massenez (D. R. P. Nr. 148 407) wurde gefunden, dass sich bei der Darstellung von Flusseisen oder Flussstahl im Flammofen ein Eisen von selbst hohem Chromgehalt ohne Schwierigkeit in schmiedbares Eisen umwandeln lässt, wenn man die Schlacke hinreichend flüssig hält. Dies wird dadurch erreicht, dass man, sobald die Oxydation des Chroms und somit der Eintritt von Chromoxyd in die Schlacke beginnt, was gleich nach dem Einschmelzen des Bades oder, wenn für den Einsatz flüssiges Roheisen verwendet wird, gleich nach dem Einbringen desselben erfolgt, geeignete Flussmittel dem Bad zusetzt und erforderlichenfalls einen Theil der sich bildenden Schlacke abzieht. Die hierfür geeigneten Flussmittel sind die Chloride und Fluoride der Alkalien und alkalischen Erden sowie die Carbonate der Alkalien. Man kann die erforderliche Menge dieser Flussmittel entweder auf einmal zugeben oder, um das Ofenfutter zu schonen, nach und nach. Die Mengen der anzuwendenden Flussmittel richten sich nach dem Gewichte des Einsatzes sowie dessen Gehalt an Chrom und nach der Natur des angewendeten Flussmittels. Bei Anwendung von Flussspath als Flussmittel sind beispielsweise bei einem Chromgehalt des Einsatzes von 2 Proc. und einem Einsatzgewicht von 20 t etwa $1\frac{3}{4}$ t Flussspath erforderlich. Ferner wurde gefunden, dass das Verfahren, insbesondere wenn Einsätze mit einem Chromgehalt von über 2 Proc. verarbeitet werden, rascher und mit einer Ersparniss an Flussmitteln durchgeführt werden kann, wenn man die Flussmittel nach und nach aufgibt.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 154 588) wurde gefunden, dass die Flussmittel, Chloride oder Fluoride der Alkalien und alkalischen Erden oder Carbonate der Alkalien oder Mischungen dieser Verbindungen, zum grössten Theil und sogar vollständig durch Schlacke ersetzt werden können, wenn man möglichst gleich im Anfang der Schmelzung, wo erfahrungsgemäss ein grosser Theil des Chromgehaltes des Metallbades in die Schlacke geht, eine an sich leicht schmelzende Schlacke in solcher Menge vorsieht, dass der Chromoxydgehalt der Schlacke auf einen 13 Proc. nicht übersteigenden Gehalt herabgedrückt oder verdünnt wird. Auf diese Weise lässt sich auf billigem Wege unter Schonung des Ofenfutters ein solcher Grad von Flüssigkeit der Schlacke erzielen, dass das Abziehen der letzteren nur bei höherem Chromgehalte der Einsätze erforderlich wird. — Wie gross im Einzelfalle die Schlackenmenge sein muss, hängt von dem Gehalt des Einsatzes an Chrom, seinem Gewicht und naturgemäss von der sonstigen Beschaffenheit der gebildeten Schlacke

ab. Man muss hierbei darauf hinstreben, eine Schlacke zu bilden, die an sich (ohne Chromoxydgehalt) möglichst leichtschmelzig ist. Zur möglichsten Erleichterung des Ofenbetriebes ist es zweckmässig, die Schlackenmenge so bedeutend zu vergrössern, dass ihr Chromoxydgehalt noch geringer ist als 13 Proc. Ohne Schwierigkeit verläuft die Verarbeitung der Einsätze, wenn man schon im Beginn des Schmelzverfahrens den Chromoxydgehalt der Schlacke 9 Proc. nicht übersteigen lässt. Zur Bildung der zur genügenden Verdünnung des Chromgehaltes der Schlacke erforderlichen, bei hohem Chromgehalt des Einsatzes sehr bedeutenden Schlackenmenge sind alle Schlackenbildner verwendbar, die an sich geeignet sind, in passendem Verhältniss zusammengeschmolzen, eine leichtflüssige Schlacke zu geben. Insbesondere kann man auch bereits gebildete leichtschmelzige Schlacken verwenden, sofern sie keine Stoffe enthalten, die geeignet sind, vom Metallbade aufgenommen zu werden und dann dem gewonnenen schmiedbaren Eisen schädliche Eigenschaften zu verleihen; für ihre Auswahl ist in erster Linie der Gesichtspunkt maassgebend, dass man die erforderliche grosse Schlackenmenge mit möglichst geringen Kosten darzustellen suchen muss. Als zweckdienlich hat sich z. B. eine Schlacke aus gleichen Theilen Kalk und Walzensinter ergeben. Ebenso hat sich die Anwendung von Schlacke, welche bei der Verarbeitung phosphorarmer Einsätze auf basischem Herd gefallen ist, als zweckmässig erwiesen. Man sieht entweder von vornherein die benötigte Schlackenmenge vor oder bildet dieselbe durch aufeinander folgende Zusätze der schlackenbildenden Körper während des Einschmelzens oder unmittelbar nach demselben. Im ersteren Falle kann man schon vor dem Einbringen des Metalls in den Ofen die zur gehörigen Verdünnung der Schlacken erforderliche Schlackenmenge ganz oder zum Theil im Ofen bilden oder in Form von bereits gebildeter Schlacke fest oder flüssig in ihn einführen; hierdurch vermeidet man von vornherein das Entstehen einer allzu strengflüssigen Schlacke, auch wird das Flammofenverfahren dadurch abgekürzt.

Die Erzeugung von Flusseisen im Herdofen besprach R. M. Daelen (Z. Ingen. 1904, 711). Die Hauptaufgabe bei der Erzeugung des Flusseisens besteht stets in der Beseitigung der im Roheisen in zu grosser Menge enthaltenen Fremdstoffe, vornehmlich des Kohlenstoffs, Siliciums, Schwefels und Phosphors, was am einfachsten durch Oxydation mittels atmosphärischer Luft nach Bessemer geschieht. Soweit ein den örtlichen Verhältnissen entsprechend erblasenes Roheisen den Bedingungen des Bessemerverfahrens nicht entspricht und also des Fertigschmelzens im Herdofen bedarf, liegt es nahe, das Bessemerverfahren zum Vorfrischen des dem Hochofen entnommenen flüssigen Roheisens anzuwenden und das erhaltene Vorproduct dem Herdofen zu überweisen. Das so entstehende vereinigte Verfahren, bekannt unter dem Namen Duplexprocess, ist zuerst in Witkowitz 1878 in grossem Maassstab ausgeführt worden und wird dort noch heute mit grossem Erfolg betrieben. Die vorhandenen Erze ergeben zu viel Phosphor für das

saure und zu wenig für das basische Bessemerverfahren, weshalb in der sauer zugestellten Birne vorgefrischt und im basischen Herdofen fertig geschmolzen wird. Nach den vorliegenden Berichten hat das Verfahren keine weitere Verbreitung gefunden, weil die Anlage und der Betrieb einer vollständigen Bessemer- und Herdofenhütte zu grosse Kosten verursacht und solche nur selten, wie in Witkowitz, durch die örtlichen Verhältnisse gerechtfertigt werden. — P s c h o l k a und D a e l e n haben daher i. J. 1898 versucht, diesem Uebelstande dadurch abzuhelpen, dass unmittelbar am Hochofen gefrischt wird, und zwar unter Benutzung der dort erzeugten heissen Gebläseluft, welche, ihrer geringen Spannung wegen seitlich eingeführt, zum Ueberblasen des Roheisenbades dient. Zu diesem Zweck entstand zunächst eine einfache, kastenförmige Birne, die in Krompach für eine Fassung von 10 t errichtet wurde. Bei einem Roheisen mit 3,5 Proc. C, 2,2 Proc. Mn und 1,0 Proc. Si ist der Abbrand von 7,29 Proc. beim Vorfrischen bis auf etwa 1,00 Proc. C als mässig zu bezeichnen. Der Verbrauch an Kohlen für die Dampferzeugung war viel geringer als in Witkowitz, wo er 155 k auf 1 t Flusseisen betrug; die Geschwindigkeit der Gebläsemaschine wurde während des Vorfrischens nur um etwa 20 Proc. erhöht, was im Betriebe der mit Hochofengas geheizten Kessel kaum bemerkbar war. Der Hauptvortheil liegt in der Verminderung der Kosten des Fertigschmelzens im Herdofen; denn wenn beim gewöhnlichen Schrottschmelzen mit kaltem Einsatz bei einem Anfangsgehalt von 1 Proc. C 6 Schmelzungen in 24 Stunden erzielt werden, so kann bei regelmässigem Betriebe mit flüssigem vorgefrischtem Eisen sicher auf 7 Schmelzungen gerechnet werden, während die bedeutende Verminderung des Kohlenverbrauchs beim Fertigschmelzen im Herdofen in Witkowitz nur 150 k, beim gewöhnlichen Schrottschmelzen dagegen 250 bis 280 k auf 1 t Ausbringen beträgt, was bekanntlich einen Maassstab für die Verminderung der Betriebskosten im Allgemeinen bietet. — Die in Czenstochau und Rheinhausen weiter angestellten Versuche haben nicht zu endgültigem Erfolg geführt, weil sie wegen zu geringer Dauer des feuerfesten Futters der Birne zu früh abgebrochen wurden. Die Birne hatte 20 t Inhalt und war basisch zugestellt. In Folge des gegenüber Krompach verdoppelten Inhaltes war die Temperatur darin bedeutend höher und die zerstörende Wirkung der durch das Kohlenoxyd und die heisse Druckluft erzeugten Stichflammen auf die den Düsen gegenüberstehende Wand so gewaltig, dass diese nicht genügend dauerhaft war, um einen regelmässigen Betrieb zu erzielen. — Nach dem ältesten, dem sog. Roheisenerz-Verfahren, sind bereits vor etwa 30 Jahren Versuche angestellt worden, u. a. durch S i e m e n s in Swansea, im gewöhnlichen sauer zugestellten Herdofen Roheisen allein oder mit Eisenschrott gemischt durch Zusatz von reichem, reinem Eisenerz zu frischen und auf Flusseisen oder Stahl zu verarbeiten. Erhebliche Erfolge wurden dabei nicht erzielt, weil die Dauer der einzelnen Hitzen zu lang, die Tagesleistung eines Ofens also zu gering war. Auch die später eingeführte Anwendung des basisch zugestellten Ofens und

flüssigen Roheisens brachte darin keinen bedeutenden Fortschritt, weshalb das Verfahren keine weite Verbreitung gefunden hat und in den Gebieten, wo es noch betrieben wird, voraussichtlich durch eines der neueren ersetzt werden wird. — Das älteste derjenigen Verfahren, die hier in Betracht kommen, ist das von Bertrand Thiel, dessen Wesen in der Anwendung mehrerer Oefen besteht, welche zum Theil als Vorfrisch- und zum Theil als Fertigschmelzöfen dienen, wodurch eine wesentliche Beschleunigung dieser getrennten Vorgänge erzielt wird. Neuer ist das Schmelzen nach Talbot, das die Aufmerksamkeit der Hüttenleute in hohem Maasse erregt hat, weil dadurch die Grösse und auch die Tageserzeugung eines Herdofens auf ein früher nicht geahntes Maass gebracht worden ist und die Aussichten auf einen wirthschaftlichen Erfolg gegenüber dem basischen Bessemervverfahren günstiger gestaltet sind. Das Verfahren beruht im Wesentlichen darauf, dass der Ofen einen etwa viermal grösseren Inhalt hat als die Giesspfanne, so dass nach jedem Abstich etwa $\frac{3}{4}$ des Eisenbades zurückbleiben. Durch neuen Zusatz einer entsprechenden Menge von flüssigem Roheisen wird der Inhalt wieder vervollständigt und darauf das Frischen und Fertigmachen für den nächsten Abstich fortgesetzt. — Es erscheint gewiss auf den ersten Blick auffallend, dass ein solcher Ofen von 100 oder 200 t Fassung besser und billiger arbeiten soll als ein gewöhnlicher von 25 oder 50 t, und es muss zur Erklärung dieser Thatsache betont werden, dass zum Vergleich das Roheisenerz-Verfahren heranzuziehen ist, weil es sich stets um die Verarbeitung von vorwiegend flüssigem Roheisen handelt. Nach dem letzteren werden dabei etwa 2 bis 3 Schmelzungen in 24 St. erzielt, während Talbot auf 4 bis 5 kommt und ein höheres Ausbringen an Eisen aus dem Erz bei geringerem Kohlenverbrauch erreicht. Der Grund hierfür liegt im Wesentlichen in der grösseren Wärmemenge, die, in dem Eisenbade aufgespeichert bei Eintritt eines physikalischen oder chemischen Vorganges zur Verfügung steht und ihn beschleunigt. Die ausserordentlich günstige Wirkung der Wärme in dieser Beziehung ist bekannt, und dass sie hier in besonders hohem Grade eintritt, wird erklärlich durch den grossen Ueberschuss, der im Herdofen vorhanden ist, wie folgende Rechnung zeigt:

Der Schmelzbetrieb erfordert auf 1 t Fluss-	
eisen	300 k Kohlen
Wärmeerzeugung 300 . 8000 =	2 400 000 w
Wärmebedarf zum Erhitzen von 1 t Eisen von	
1200° auf 1600° 400 . 1000 =	400 000
Wärmebedarf zum Schmelzen von 25 Proc.	
Schlacke 46 . 250 =	11 500
	411 500 „
	<hr/> Rest 1 988 500 w

Der Wärmeverlust durch Leitung ist in einem Herdofen nur zu schätzen. Nimmt man ihn sehr hoch, auf die Hälfte des Restes an, so bleiben rd. 1 000 000 w verfügbar, um die Temperatur des Bades zu erhöhen, und da dessen Inhalt viermal so gross ist wie das Ausbringen,

worauf die 300 k gerechnet sind, so kommen auf die Tonne 250 000 w. Da die specifische Wärme des flüssigen Stahles 0,2 beträgt, so würde die vorhandene Wärmemenge genügen, um das Bad um 1250° zu überhitzen, was ja nicht möglich ist; es folgt aber daraus, dass die Ueberhitzung so weit geht, wie eben möglich ist, und da bekanntlich die Temperatur im Herdofen bedeutend höher ist als die Schmelzwärme des Flusseisens, etwa 400 bis 500° , so wird das grosse Bad im Talbot-Ofen zweifellos eine erhebliche Ueberhitzung erfahren, zumal dies durch die grosse Oberfläche und die geringe Stärke der Schlackendecke sehr begünstigt wird. Das Gesagte wird bestätigt durch die grosse Geschwindigkeit, mit der sich die einzelnen Vorgänge abspielen. Dies kennzeichnet sich besonders beim Eingiessen von frischem Roheisen, wobei eine so heftige Entwicklung von Kohlenoxyd stattfindet, dass dieses zum Theil durch die Thüröffnung heraustritt und aussen mit lebhafter Flamme verbrennt. Das Eisenerz, welches nach jedem Abstich zugesetzt wird, schmilzt also und gibt einen so grossen Theil von Sauerstoff an das Bad ab, dass diese heftige Reaction so kurze Zeit nachher erfolgen kann. — Durch einen Zusatz von etwa 20 Proc. des Einsatzes an Eisen wird das Ausbringen des Talbot-Ofens bis auf 107 Proc. gebracht; das bedingt eine Gewinnung an Metall von 90 Proc., also wesentlich mehr als beim Roheisenerz-Verfahren im gewöhnlichen Ofen, wo sie nur etwa 60 Proc. beträgt. Das Frischen des Bades wird ferner noch beschleunigt durch die Verdünnung beim Einfüllen des Roheisens; der Durchschnittsgehalt an Brennstoff beträgt in Folge dessen etwa nur $\frac{1}{7}$ des Roheisens, wie aus der Angabe Talbot's hervorgeht, dass es vortheilhaft sei, den Gehalt an Kohlenstoff stets unter 0,5 Proc. zu halten, weshalb er den Einsatz je in zwei Hälften aufeinander folgen lässt. — Bei einem Preise von 15 Mk. für 1 t Erz mit 60 Proc. Eisen kostet dieses im Einsatz etwa 30 Mk./t, woraus sich gegenüber einem Erzeugungspreis für Roheisen von 45 Mk. der grosse Vortheil ergibt, welcher durch einen reichlichen Erzzusatz zu erzielen ist. Der Zusatz ist begrenzt durch die Menge von Kohlenstoff, Silicium und Phosphor, die das Bad enthält, und es ist daher erklärlich, dass das Bestreben, den Erzzusatz zu vermehren, mehrfach zu dem Vorschlag geführt hat, auch Kohlenstoff zuzuführen. Das hat aber, abgesehen von der Schwierigkeit, den Kohlenstoff unter die Schlackendecke zu bringen, den Fehler, den Gang der Schmelzung zu verzögern, weil zwei Vorgänge erforderlich sind: zuerst die Aufnahme des Kohlenstoffes durch das Eisen und darauf seine Verbrennung im Bade durch den Sauerstoff des Erzes. Da also hierdurch die Tageserzeugung des Ofens vermindert und die Betriebskosten entsprechend erhöht würden, so hat ein solches Verfahren keine Aussicht auf Erfolg, und es ist klar, dass es nur einen Weg gibt, um dieses Ziel zu erreichen, nämlich den, das Erz vor dem Einsetzen in den Herdofen in einem besonderen Ofen zu reduciren, so dass das derart dargestellte Eisen im ersteren die gleiche Rolle spielt wie der Schrott beim Schmelzen mit Zusatz von Roheisen. — Gegen diesen Vorschlag könnte eingewendet werden, dass der zur Herstellung

von Erzkohlenziegeln für den Reductionsofen erforderliche Zuschlag an Bindemitteln und Schlackenbildnern eine zu grosse Menge Schlacke bedingt; aber hierauf ist zu erwidern, dass eine Vermehrung des Erzzusatzes von 20 auf 40 Proc. bereits reichlich genügen würde, um die Erzeugungskosten erheblich unter die des basischen Bessemervorgangs herabzumindern, indem das Ausbringen dadurch etwa 115 Proc. des Metalleinsatzes erhöht werden würde, und zwar ohne erhebliche Vermehrung der Betriebskosten, weil Wärme zum Schmelzen genügend vorhanden ist, zumal die reducirten Erzriegel mit einer Temperatur von 1000° eingesetzt werden. — Das Eisenerz soll also hier nicht reducirt werden, um den Hochofen zu verdrängen, sondern um die Erzeugungskosten von Flusseisen nach Möglichkeit zu vermindern, wobei feinkörniges Erz verhüttet werden kann, das für den Hochofen wenig geeignet, daher bis jetzt minderwerthig, obgleich nicht selten rein und reichhaltig ist. Bei den bisher vielfach angestellten Versuchen, Eisen aus Erzen im Flammofen unmittelbar zu erzeugen, hat immer das Bestreben vorgeherrscht, das erzielte Eisen wie eine aus dem Puddelofen kommende Luppe zu verarbeiten oder die entstandenen kleinen Ziegel von Eisenschwamm und Bindemittel im Herdofen zu schmelzen. Dabei trat immer ein so grosser Abbrand ein, dass kein gewinnbringendes Verfahren erzielt werden konnte, und es ist deshalb ein Vorurtheil dagegen entstanden, das indessen nur berechtigt ist, soweit es sich auf das zuletzt beschriebene Verfahren bezieht, zumal bei dem ersteren das Verbrennen des Eisenschwammes durch das Eintauchen und schnelle Schmelzen im Talbot-Ofen vermieden wird. — In deutschen Fachkreisen wird oft das Bedenken geäussert, es könne keine gleichmässig gute Qualität erzeugt werden, wenn die Zuschläge für die Rückkohlung erst nach dem Abstich zugesetzt werden. Wenngleich die meisten Berichte über das Talbot-Verfahren und die Verarbeitung des Erzeugnisses keine Veranlassung zu derartiger Befürchtung geben, so muss doch zur Erklärung hinzugefügt werden, dass im Talbot-Ofen die Entkohlung nicht so weit getrieben wird wie im gewöhnlichen Herdofen, weil schon vorher eine genügende Entphosphorung eintritt, wenn der Gehalt des Roheisens an Phosphor 1 Proc. nicht überschreitet, also ein mehr fertiger Zustand erzielt wird und ein geringerer Zuschlag von Ferromangan, Ferrosilicium und Kohle genügt, um die verlangte Qualität zu erzielen. Aber auch ein Roheisen wie in Frodingham mit 1,8 Proc. Phosphor, wobei zur Erzielung einer Entphosphorung bis zu 0,09 Proc. die Entkohlung bis zu 0,07 Proc. getrieben werden muss, ergibt bei Rückkohlung in der Pfanne mit Ferromangan und Kohle eine durchaus befriedigende Qualität, wie u. a. aus den Berichten von Surzycki hervorgeht. Die gleichmässige Durchführung dieses Vorganges wird auch hier bei dem ununterbrochenen Verfahren durch die hohe Temperatur gesichert, welche in Folge des im Bade enthaltenen grossen Wärmeverraths stets in höherem Maasse vorhanden ist als im gewöhnlichen Herdofen. — Das basische Bessemervorgang bietet in dieser Beziehung ebenfalls einen Anhalt zum Vergleich; denn wenn dort

auch die Rückkohlstoffe in der Birne zugesetzt werden, so bedarf es doch einer grösseren Menge, und das Ausgiessen in die Pfanne erfolgt so unmittelbar darauf, dass ein Unterschied in der Vermischung kaum vorhanden ist und auch hier die hohe Temperatur die Hauptrolle spielt. Der beste Beweis dafür liegt darin, dass die Qualitätsansprüche nur dann erfüllt werden können, wenn ein gleichmässig heisser Gang der Schmelzungen herrscht. — Aus den neuesten Berichten über den Betrieb der Talbot-Oefen ergibt sich, dass seit dem vorjährigen Bericht Talbot's wieder erhebliche Fortschritte in der Leistung gemacht worden sind, indem die Erzeugung einer Woche um etwa 30 Proc. und das Ausbringen an Metall von 103 auf 106 Proc. vom Einsatz gestiegen ist. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass in Deutschland noch bessere Erfolge erzielt werden würden, weil hier mehr Erfahrung in der Behandlung der basisch zugestellten Oefen vorhanden ist als in England. (Vgl. Stahleisen 1904, 507 u. 618.)

Das Verhalten von Kohlenstoff, Chrom, Mangan, Phosphor und Schwefel im Martinofen untersuchte O. Falkman (Berghzg. 1904, 275). Im sauren Ofen untersuchte er eine Charge, die bis auf 0,4 Proc. Kohlenstoff entkohlt wurde. Während des Einschmelzens und während der folgenden Stunde schien die Kohlenstoffabnahme so gut wie Null zu sein; erst bei steigender Wärme und nach dem Erzzusatz wurde sie lebhafter und zeigte bei etwa 1,25 Proc. C-Gehalt ein Maximum; da war auch das Kochen des Bades am lebhaftesten. Bei vermindertem C-Gehalt und noch grösserer Wärme am Operationsende verlangsamte sich das Entkohlen und Kochen wieder. Die Zusätze am Ende scheinen unmittelbar vor dem Abstich wieder eine kleine C-Zunahme zu bewirken. — Bei einer bis auf 0,5 Proc. entkohlten Post war das Verhalten ein gleiches; versuchsweise war hier neben dem Gut 1 Proc. Erz gesetzt, wodurch das Einschmelzen sich bedeutend verzögerte und bewirkte, dass in dieser Periode ein etwas grösseres Entkohlen wie vorhin erfolgte (0,3 Proc. C gegen 0,2 Proc.). Da das Bad sich kälter verhielt, erfolgte das Entkohlen vom Kochbeginn bis zu den Zusätzen mehr gleichmässig nach. Bei einer bis 0,2 Proc. entkohlten Schmelze war der Beschickungsabfall grösser, der Mn-, besonders der Si-Gehalt deshalb kleiner, weshalb die Reinigung bereits während des Einschmelzens beendet wurde und etwa 0,5 Proc. C verschwanden; der C-Gehalt beträgt jetzt etwas über 1 Proc., oder eben so viel, bei dem sonst Kochen und rascheres Entkohlen einzutreten pflegt; lebhaftes Blasenbildung wurde auch unmittelbar nach dem Einschmelzen bemerkt. Bei Abstichhitze zeigte sich eine Abnahme der Entkohlungsraschheit. Dass das langsamere Kochen weniger an dem verdünnten C-Gehalt wie an der Wärmezunahme und dem beendeten Erzzusatz mit zäherer und weniger frischer Schlacke liegt, scheint aus dem Vergleich dieser Schmelze mit der vorigen analog behandelten hervorzugehen. Bei einer basischen weichen Schmelze ist das Entkohlen während des Einschmelzens noch um etwa 1 Proc. grösser als bei den weichen sauren.

Das Entkohlen scheint gleich nach dem Einschmelzen am lebhaftesten zu sein, obgleich deutliches Kochen erst später bemerkbar wurde, und geht, schwach abnehmend, bis zum Abstich gleichmässig fort; es scheint geringer als in der sauren Charge zu sein. — Eine Weile nach dem Einschmelzen einer sauren Charge zugesetztes Chromerz wurde grossentheils unmittelbar reducirt; die Reduction würde wahrscheinlich beständig fortgehen, wenn Erzzusätze die Schlacke nicht änderten, für die das Chrom sehr empfindlich zu sein scheint. Erzzusatz verursacht oxydirende Schlacke, die unmittelbar einen Theil Cr oxydirt, das also aus dem Bad in die Schlacke geht. Nach dem Auskochen wird Cr nach und nach wieder reducirt und beim nächsten Erzzusatze wieder oxydirt u. s. w. Nach Aufhören der Erzzusätze erfolgt im Bade stetige Cr-Zunahme bis zum Zusetzen des Kieseisens. Dieses macht eine stark saure Schlacke, die Oxyd oder Oxydul des Cr aufzunehmen und dem Bade zu entziehen scheint. Der Zusatz von Manganeisen macht die Schlacke wieder basischer, wobei Cr wieder theilweise ausreducirt wird. Die Schlacke scheint also auf den Chromgehalt des Bades theils durch ihren C-Gehalt, theils durch ihren Oxydirungsgrad einzuwirken. Mit dem Metall gesetztes Chrom bewirkt keine andere Aenderung, als dass schon im Operationsbeginn ein grösserer Cr-Theil reducirt wird. — Bei einer basischen Schmelze fand sich, dass Cr aus dem Erzzusatz ganz unbedeutend reducirt wird. Das Begehren der Schlacke nach oxydирtem Cr scheint um so grösser zu sein, je dickflüssiger sie ist; durch Erzzusatz dünnflüssigere Schlacke bewirkte keine Aenderung; erst Flussspathzusatz am Processende schien eine raschere Reduction zu erzeugen. Erst durch Zusatz von Kiesel-manganeisen wurde der Cr-Gehalt im Bade verringert. — M a n g a n wurde beim Einschmelzen im sauren und basischen Ofen in grösserer Menge oxydirt. Eine basische Schmelze schien bei jedem Erzzusatz Mn zu oxydiren, aber steigende Wärme das Oxyd aus der Schlacke zu treiben. — Bei der basischen Schmelze oxydirt während des Einschmelzens und im Frischanfang Phosphor beständig und wird fast ganz aus dem Metall getrieben. Dass die Eisenoxyde in der Schlacke auch hier die Ursache sind, beweist, dass jeder Erzzusatz den Phosphorgehalt verkleinert, während derselbe bei steigender Wärme wieder zunimmt. Nach beendetem Erzzusatz und je saurer die Schlacke wird, reducirt Phosphor aus und geht ins Bad. Beim Ferrosilicium-Zusatz am Ende wird die Schlacke so sauer, dass sie keinen Phosphor mehr zurückhalten kann, und dieser wird wieder ganz reducirt; der P-Gehalt wird wieder derselbe wie im chargirten Gut. — Nach dem Einschmelzen der sauren Beschickung scheint eine kleine Entschwefelung stattzufinden, die aber aufhört, wenn der Erzzusatz beginnt; aber eine Aenderung des Schwefelgehaltes konnte während des ganzen Erzzusetzens nicht nachgewiesen werden. Vielleicht hob der Schwefel des Erzes das gleichzeitige Entschwefeln auf. Nach dem Erzzusatz scheint wieder etwas Schwefel fortzugehen. Ein grosser Theil desselben dürfte doch in der Schlacke gebunden werden, da bei

den Mangansiliciumzusätzen ein Theil wieder vom Bade aufgenommen wurde.

Eisenabbrand im Flammofen. Nach O. Wedemeyer (Stahleisen 1904, 312) wurden für den Guss eines Walzenständers, zum grössten Theile in schweren Stücken, 225 hk eingesetzt mit einer Zusammensetzung von 1,33 Proc. Silicium und 0,82 Proc. Mangan. An Kalkstein wurden 430 k zugegeben, welche, da der Kalk etwa 96 bis 97 Proc. kohlensauren Kalk enthielt, bei der Zersetzung etwa $430 \cdot 0,55 \cong 240$ k Calciumoxyd lieferten. Die Endschlacke hatte folgende Zusammensetzung:

SiO_2	Al_2O_3	MnO	CaO	FeO
53,00	9,48	5,75	24,51	6,39

Da nun der den Masseln anhaftende, ebenso wie der zur Herstellung des Herdes verwendete Sand und die Steine der Seitenwände nur ganz verschwindende Mengen Calciumoxyd aufwiesen, so entsprechen die 24,5 Proc. der Schlacke den eingesetzten 240 k Calciumoxyd. Das Gesamtgewicht der Schlacke betrug demnach $240 \cdot \frac{100}{24,5} \cong 960$ k.

6,39 k Eisenoxydul ergeben also $960 \cdot 0,0639 \cong 61$ k, und da 100 Th. Eisenoxydul etwa 78 Th. Eisen enthalten, so betrug der gesammte Abbrand an Eisen höchstens $61 \times 0,78 = 47,6$ k, d. h. etwa 0,21 Proc. vom Einsatz, welcher Betrag sich thatsächlich, da der Sand etwas Eisenoxyd enthielt, noch etwas niedriger stellt. Der fertige Guss hatte folgende Zusammensetzung:

Si	Mn	P	S	C
0,94	0,65	0,31	0,063	3,51

Es waren somit $1,33 - 0,94 = 0,39$ Proc. Silicium und $0,82 - 0,65 = 0,17$ Proc. Mangan verbrannt. Phosphor und Schwefel ändern sich nur unbedeutend. Von einer Kohlenstoffbestimmung war abgesehen worden. Dagegen wurde die aus der Pfanne geschöpfte Probe, welche in Coquille gegossen wurde und rasch erstarrte, auf Kohlenstoff untersucht und ergab 3,51 Proc. Nimmt man nun an, dass der Kohlenstoffgehalt des Einsatzes 4,0 Proc. betragen habe (ein noch höherer Gehalt ist, nach der Art der eingesetzten Stücke zu urtheilen, unter allen Umständen ausgeschlossen), so ergibt sich ein Gesamtabbrand des Einsatzes von höchstens $0,21 \text{ Fe} + 0,39 \text{ Si} + 0,17 \text{ Mn} + 0,49 \text{ C} = 1,26$ Proc. Höher stellt sich natürlich der Abbrand bei höherem Gehalt des Eisens an Mangan. Für eine Walze wurden eingesetzt 245 hk mit einem Siliciumgehalt von 1,18 Proc. und einem Mangangehalt von 1,75 Proc. Der fertige Guss hatte 0,84 Silicium, 1,26 Mangan, 3,37 Kohlenstoff. Die Schlacke hatte 24 Proc. Manganoxydul, 19 Proc. Calciumoxyd, 6,6 Proc. Eisenoxydul. Da der Kalksteinzusatz 350 k mit etwa 190 k Calciumoxyd betragen hatte, so ergibt sich ein Gesamtgewicht der Schlacke von $190 \cdot \frac{100}{19} = 1000$ k und ihr Gehalt an Eisen-

oxydul = 1000 . 0,066 = 66 k und 66 . 0,78 = 51,5 k Eisen, was bei einem Einsatze von 24 500 k einem Verlust an Eisen von 0,21 Proc. entspricht. Nimmt man wieder, um sicher zu gehen, die Abnahme an Kohlenstoff zu 0,5 Proc. an (in Wirklichkeit wird dieselbe bei dem hohen Mangangehalt, der den Kohlenstoff vor der Verbrennung schützt, viel geringer sein), so ergibt sich ein Gesamtabbrand von (1,18—0,84) Si + (1,75—1,26) Mn + 0,5 C + 0,21 Fe = 1,54 Proc. Noch niedriger stellte sich der Verlust an Eisen in folgendem Falle. Für einen Einsatz von 220 hk wurden 5 hk Kalk gesetzt, wobei eine Schlacke folgender Zusammensetzung fiel:

SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	CaO	FeO
55,86	2,21	5,95	30,02	3,31

500 k Kalk = 275 k CaO = 30 Proc. Schlackengewicht = 920 k. 3,31 Proc. FeO = 30,5 k FeO = 24 k Fe = 0,11 Proc. Abbrand.

Saures Martinverfahren. A. Mc William und W. A. Hatfield (Stahleisen 1904, 1396) meinen, dass bei der im Martinofen herrschenden Temperatur von der Zusammensetzung der Schlacke, besonders dem jeweiligen Silicierungsgrad, eine Zu- oder Abnahme des Siliciumgehalts im geschmolzenen Stahl abhängt. Es wurden versuchsweise einem Stahlbade 8 Centner Ziegelsteine mit einem Kieselsäuregehalt von 78,9 Proc. innerhalb 3 Minuten zugesetzt, worauf trotz der starken Abkühlung ein wenn auch langsames, so doch stetiges Steigen des Siliciumgehalts eintrat. Folgende Tabelle zeigt, dass der Siliciumgehalt vor dem genannten Zuschlag ziemlich niedrig und in langsamem Abnehmen begriffen war, während nach dem Zuschlag, welcher den Kieselsäuregehalt der Schlacke vermehrte und das Bad abkühlte, der Siliciumgehalt allmählich stieg.

Zeit		Zusammensetz. des Bades			Zuschläge		Beschaffenheit der Schlacke	Zusammensetzung der Schlacke						
St.	Min.	geb. C	Si	Mn	Material	Ctr.		SiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO
5	10	—	—	—	Erz	3/4	—	—	—	—	—	—	—	—
5	20	—	—	—	"	1	—	—	—	—	—	—	—	—
5	35	—	—	—	"	1	—	—	—	—	—	—	—	—
5	40	0,45	0,087	—	—	—	z. dünn	51,49	24,90	1,74	2,08	17,57	1,10	0,73
5	45	—	—	—	Erz	1	—	—	—	—	—	—	—	—
5	55	—	—	—	"	1	—	—	—	—	—	—	—	—
6	0	0,31	0,034	0,039	—	—	m. dünn	—	—	—	—	—	—	—
6	2—5	—	—	—	Ziegel	8	—	—	—	—	—	—	—	—
6	15	0,22	0,034	0,037	—	—	dicker	—	—	—	—	—	—	—
6	25	0,20	0,049	0,039	—	—	"	—	—	—	—	—	—	—
6	35	0,17	0,049	0,039	—	—	dick	55,64	21,38	1,27	4,10	15,19	1,38	0,60
6	40	—	—	—	} Erz Kalk	1/2	—	—	—	—	—	—	—	—
6	50	0,14	0,053	0,039		1	—	—	—	—	—	—	—	—
7	0	0,13	0,046	0,04	—	—	dünner	—	—	—	—	—	—	—
					—	—	"	53,98	21,74	0,86	4,43	14,92	2,10	2,08

Bessemerverfahren. Verfahren zur Behandlung geschmolzener Metalle in einem mit saurem Futter und einem mit basischen Futter ausgekleideten Bessemerofen von G. C. Carson (D. R. P. Nr. 148 536) ist dadurch gekennzeichnet, dass das aus dem Schmelzofen kommende Metall ununterbrochen einen mit saurem Futter und einen mit basischem Futter ausgekleideten Ofenraum durchläuft, um schliesslich aus einer Sammelkammer seinem Verwendungszweck zugeführt zu werden.

Aus einem Schachtofen, einem Bessemerofen und einem Martinofen bestehende Anlage zur ununterbrochenen Erzeugung von Flusseisen und Stahl von H. Johnson (D. R. P. Nr. 156 615) ist dadurch gekennzeichnet, dass ein Schmelzraum angeordnet ist, welchem die Abhitze des Bessemerofens zugeführt wird, zu dem Zwecke, bei Ausschaltung des Schachtofens das Schmelzen des Roheisens lediglich durch die Abhitze des Bessemerofens bewirken zu können.

Raapke's Bessemerbirne wird nach H. Braune (Jernk. 1904, 173) für 0,8 bis 3,5 t gebaut. Der Wind wird durch die abziehenden Gase auf 450° vorgewärmt; wenn die Haupthitze beginnt, wird dem Winde Sauerstoff zugeführt, welcher aus einem Gemisch von Mangansuperoxyd mit Natriumhydrat entwickelt wird ¹⁾; für 1 t Eisen werden 800 k Braunstein verwendet (vgl. Berghzg. 1904, 335). — Bei einer solchen Anlage in Kappeln (Holstein) wird im Cupolofen mit 10 bis 20 Proc. Gussabfall durch guten schwefelfreien Koks Bessemereisen mit ungefähr 4 Proc. Kohlenstoff, 3 bis 4 Proc. Silicium, 0,8 bis 1,0 Proc. Mangan, 0,03 Proc. Schwefel und 0,06 Proc. Phosphor eingeschmolzen. Ein Cupolofen braucht für 100 k Eisen 12 bis 15 k Koks und erhält somit gute Ueberwärme; gleichzeitig wird der Converter mit Koks stark geheizt. Nach dem Schmelzen im Cupolofen wird der Converter gereinigt, das flüssige Eisen hineingelassen und der Deckel des Einlasslochs geschlossen. Das Gebläse wird angelassen und die Birne etwas nach hinten geneigt; die Luft gelangt unter der Badfläche in das Eisen, und das Reinigen beginnt. Nach einer Weile wird die der Esse entströmende Glut sehr lebhaft und nimmt eine hellere Farbe an, was den Beginn des Kochens anzeigt. Die Birne wird nun so gestellt, dass der Boden wagrecht wird und das Gebläse über die grosse Badfläche spielt. Der Converter ist dabei so heiss geworden, dass das Gas eingelassen werden kann. Nach Erreichen der Gleichgewichtslage im Ofen wird er, um das Frischen zu beschleunigen, etwas geneigt und im Bade entsteht eine wogenförmige Bewegung. Da das Bad gegen directe Berührung mit dem Gebläse geschützt ist und das ganze Frischen nur kurze Zeit dauert, nimmt das Metall vom Gebläse nur wenig Gase, besonders Wasserstoff auf. Durch das Blasen auf die Fläche kommt kein Auskochen vor; die Flamme wird immer weisser, zuletzt blendend weiss und zieht sich in den Ofen zurück, was das Operationsende andeutet. Der Kohlenstoffgehalt des Bades ist

1) Lindeluft dürfte vorzuziehen sein; vgl. J. 1902, 146.

auf 0,15 bis 0,10 Proc. gesunken. Für einen Augenblick wird der Wind abgestellt und dem Bade geschmolzenes Siliciumeisen zugesetzt. Beim Wiederblasen entweicht der Esse viel schwarzer Rauch, der aber bald aufhört. Nach einigen Secunden wird noch 80proc. Manganeisen zugesetzt und das Bad ist abstichfertig. Durch den warmen Wind und Sauerstoffzusatz wird der Ofengang am Operationsende ausserordentlich heiss. Der Abbrand wird klein und beträgt im Cupol- und Bessemerofen zusammen nur ungefähr 12 bis 18 Proc. je nach der Chargengrösse; in Einzelfällen hat man nur 11 Proc. gefunden. Die Operation dauert nach der Chargengrösse 20 bis 30 Minuten. Man sticht den Stahl gewöhnlich ohne Stopfvorrichtung in die Pfanne ab; inzwischen entnehmen die Giesser einen Theil mit Handpfannen und giessen Flaschen mit den kleinsten Sachen. Oft kann man so eine ganze Charge von 1800 k in 300 bis 400 kleinen Stücken auf gegen 100 Flaschen vergiessen. Beginnt Schlacke zu kommen, so schliesst man den Abstich und lässt jene an der Ofenseite ablaufen. Der Stahl ist ungewöhnlich dünnflüssig und heiss; in der Pfanne bleibt er bis zuletzt flüssig, und Rester kommen noch bei 20 bis 30 Minuten Gussdauer nicht vor. Der Guss enthält gewöhnlich: 0,10 bis 0,14 C, 0,18 bis 0,20 Si, 0,14 bis 0,18 Mn, 0,05 bis 0,09 S und 0,04 bis 0,08 P. Der Stahl ist ganz gasfrei und beim Abstich ruhig. Die Steigflosse oder der Senkkopf braucht nicht grösser zu sein als bei Roheisenguss. Die Sandformen werden nur getrocknet, und die dünnsten Sachen werden nur in rohem Sand gegossen; jedes Stück kann des wenigen Kohlenstoffs wegen unmittelbar bearbeitet werden; ein Glühen kommt nicht vor. Auf diese Weise kann Stahlguss ebenso rasch wie Eisenguss gemacht werden.

Kleinbessemererei. Nach C. Rott (Stahleisen 1904, 1404) hat ein kleinerer Betrieb von etwa 30 hk erblasenem Stahl an einem Betriebstag und Herstellung von kleinen bis mittelgrossen Gussstücken einen Selbstkostenpreis von 25 bis 29 Mk. für 100 k fertigen Stahlguss ergeben.

Entgasen von schmelzflüssigen Metallen durch Zusatz von Titan. Nach E. Brühl (D. R. P. Nr. 148 951) erfolgt der Zusatz des Kohlenstoffs in Form leicht verkohlbarer organischer Stoffe, wie z. B. Oxalsäure, Weinsäure und anderer organischer Säuren, sowie deren Salze, Zucker und anderer Kohlenhydrate. Diese Verbindungen scheiden beim Einbringen in das geschmolzene Metallbad den Kohlenstoff in feinst vertheilter Form ab. Die Affinität des Titans zum Stickstoff ist so gering, dass sie praktisch nicht verwerthet werden kann. Dagegen tritt eine sehr energische Reaction ein, wenn Titan und Stickstoff bei Gegenwart von feinst vertheiltem Kohlenstoff aufeinander einwirken können, so dass Cyanstickstofftitan entsteht. — Die zugesetzten organischen Stoffe rufen innerhalb des flüssigen Metallbades bei ihrer Zersetzung eine Gasentwicklung hervor und treiben hierdurch die Oxyde an die Oberfläche, so dass durch diese Gasentwicklung ein mechanisches Mittel zur Aufwärtsbewegung der verunreinigenden Oxyde und Schlacken

im Metallbade gegeben ist. Der Zusatz des Titans zum Metallbade, wie Mangantitan, welches etwa 30 Proc. Mangan enthält, soll den Stickstoff in dem flüssigen Metallbade binden, wobei der Zusatz der Kohlenstoff ausscheidenden Stoffe lediglich die Stickstoffbindung an das Titan begünstigen und hierdurch die bekannte Metallreinigung durch Titan verbessern soll.

Das Kohlen von flüssigem Eisen erfolgt nach Ch. W. Burton (D. R. P. Nr. 147 313) durch Einleiten von Acetylen, welches durch Kohlenoxyd verdünnt ist.

Die Kohlung von Flusseisen und Stahl wird nach R. Dietrich (D. R. P. Nr. 154 586) dadurch erzielt, dass man das flüssige Eisen in sehr dünnem Strahl in ein hohes Gefäss giesst, in welchem sich eine Kohlungsflüssigkeit, wie Theer, Oel u. s. w., oder auch kohlend wirkende feste Stoffe befinden, welche in der Hitze flüssig werden, wie Wachs, Paraffin, Pech u. s. w. Jeder Tropfen flüssigen Eisens muss hierbei durch die kohlend wirkende Flüssigkeit sowie durch deren Dämpfe hindurchtreten und kommt so in innigste Berührung mit den Kohlungsmitteln. Nach dem Guss bleibt der Stahl von der überschüssigen Kohlungsflüssigkeit bedeckt, so dass die Einwirkung der atmosphärischen Luft, so lange der Stahl noch flüssig ist, verhindert wird. Die durch die Hitze des flüssigen Metalles sich rasch entwickelnden Dämpfe umschliessen und durchdringen den dünnen Metallstrahl und bewirken augenblicklich eine hochgradige Kohlung. Je dünner dabei der Strahl ist, mit welchem das Eisen vergossen wird, je höher das Gefäss ist und je mehr Kohlungsflüssigkeit zur Anwendung kommt, um so vollkommener ist die Kohlung, um so höher der Kohlenstoffgehalt des entstehenden Stahles. Durch Unterbrechung des Strahles beim Giessen lassen sich kleine, unregelmässige, hochgekohlte Stahlgebilde erzeugen, welche sich zur Herstellung von Tiegelgussstahl eignen.

Sonstige Verfahren. Stahlerzeugung ohne Verwendung von Alteisen und Erz empfiehlt O. Goldstein (Stahleisen 1904, 341). R. M. Daalen (das. S. 402) und P. Eyermann (das. S. 520) zeigen, dass der Vorschlag nicht neu ist.

Directe Stahlerzeugung unter hohem Gebläsedruck schlägt C. Otto (Chemzg. 1904, 849) vor.

Zur Herstellung von Tiegelstahl wird nach E. B. Clarke, H. Binney und F. Meffert (D. R. P. Nr. 154 765) die aus Stabeisen, Brucheisen von verschiedenem Kohlenstoffgehalt u. s. w. zusammengestellte Beschickung im Ganzen für eine Reihe von Tiegeln gleichzeitig vorgeschmolzen. Dieses Vorschmelzen der Beschickung im Ganzen für eine Reihe von Tiegeln hat ausserdem noch den Vortheil, dass das Niederschmelzen der Beschickung in dem Tiegel selbst nicht stattfindet und dass die Tiegel nur so lange der Erhitzung ausgesetzt werden, als es zur Durchführung der chemischen Reactionen, zur Beruhigung und Absetzung des Stahles nothwendig ist. Der Tiegel hat ohnehin eine geringe Lebensdauer (etwa 12 bis 15 Stunden bei starker Erhitzung);

das Schmelzen des Rohmaterials im Tiegel nimmt etwa 2 Stunden in Anspruch, so dass also von den etwa 3 Stunden, welche zur Durchführung des ganzen Tiegelprocesses, Schmelzung mit inbegriffen, benöthigt werden, etwa 2 Stunden für die Lebensdauer des Tiegels gewonnen werden können. Dieser Vortheil wird zwar auch in den Fällen erreicht, in welchen die Tiegel von einem Converter oder Herdofen aus beschickt werden; indessen entzieht sich hierbei die Zusammensetzung der Beschickung der vorherigen Controle, da das in den Converter oder Herdofen eingebrachte Material noch Reactionen durchzumachen hat, während beim Einschmelzen von Stab-, Brucheisen u. s. w. chemische Reactionen im Wesentlichen nicht eintreten. — Anstatt das Stabeisen, Brucheisen von verschiedenem Kohlenstoffgehalt u. s. w. in kleine Stücke zu zer schlagen und einen jeden Tiegel damit zu beschicken, werden diese Rohstoffe in Blöcken oder in der Form, in welcher sie gerade vorhanden sind, in vorher bestimmter Zusammensetzung in einen Schmelzofen von z. B. 5 t Inhalt eingebracht und geschmolzen. Von dem geschmolzenen Material werden etwa 2 t in die Tiegel abgestochen, so dass also etwa 3 t im Ofen verbleiben, welchen dann wiederum etwa 2 t, der abgezogenen Menge entsprechend, zugesetzt werden. Dieser Zusatz schmilzt in dem geschmolzenen Material schnell nieder und mischt sich mit diesem. Die mit dem abgestochenen Material gefüllten Tiegel, in welche Zuschläge von Ferromangan, Kohlenstoffe, Ferrosilicium, Ferrochrom oder Wolfram eingebracht werden können, werden in den Tiegelföfen gebracht und ungefähr 1 Stunde erhitzt, bis die chemischen Reactionen sich vollzogen haben und der Stahl sich beruhigt und abgesetzt hat. Die Tiegel werden dann entleert und ebenso gefüllt wie vorher; das aus dem Schmelzofen abgestochene Metall wird dann wieder durch frische Rohmaterialien ergänzt.

Der Doppeltiegelschmelzofen mit Vorwärmung der Verbrennungsluft und des Schmelzgutes durch die Abhitze des einen Ofens von H. F. Schotola (D. R. P. Nr. 146 773) ist dadurch gekennzeichnet, dass von dem oberen Theil des einen Ofens I (Fig. 105) zu dem unteren Theil des anderen Ofens II ein Kanal *a, b, c* führt, so dass während der Garschmelze im Ofen I und Verschluss des Bodens des Ofens II durch eine Thür *m* die Abhitze des Ofens I, durch den Kanal *a, b, c* streichend, den Ofen II von unten nach oben durchzieht und das dort aufgestellte Schmelzgut vorwärmt, und dass nach Entleerung des Ofens I und Oeffnen der Thür *m* die zum Garschmelzen im Ofen II benöthigte Verbrennungsluft im Ofen I vorgewärmt werden kann.

Fig. 105.

Oberflächenkohlung von Eisen und Stahl mittels Carbiden. Nach E. Engels (D. R. P. Nr. 151 715) wurden bisher bei der Oberflächenkohlung des Eisens und Stahls vermittle Carbiden diese dem Eisen und Stahl allein zugesetzt, wobei vorausgesetzt wurde, dass sie durch die Wirkung der Hitze oder vermittle des elektrischen Stromes zersetzt werden. Bei diesen Verfahren war man in der Auswahl der Carbide beschränkt, da nur solche Verwendung finden konnten, deren Zersetzung in der Hitze oder durch Elektrizität möglich war. Hierbei war die Verwendung einer Reihe von werthvollen Carbiden, z. B. des Siliciumcarbides, ausgeschlossen, welche entweder durch Hitze oder Elektrizität überhaupt nicht zersetzt werden oder zu ihrer Zersetzung so hohe Hitzegrade erfordern, dass das zu behandelnde Eisen oder Stahl hierbei verbrennen würde. Diese Nachtheile sollen nun dadurch beseitigt werden, dass die Carbide nicht allein, sondern mit solchen Zuschlägen zur Anwendung kommen, welche die Carbide zersetzen (z. B. Siliciumcarbid und Natriumsulfat). Dieses Verfahren hat ausserdem noch den Vortheil, dass die Reaction zwischen dem Kohlenstoff und dem Eisen, also die Kohlung des Eisens, schneller vor sich geht.

Verfahren zum Glühfrischen mit Hilfe einer in der Hitze Sauerstoff entwickelnden Säuremischung. Nach J. A. Hunter (D. R. P. Nr. 149 894) wird das Eisen in Form von Gussstücken, Stangen o. dgl. in einer Retorte o. dgl. erhitzt. Befindet sich das Eisen in hochehitztem Zustande, und zwar über Rothglut, aber beträchtlich unter dem Schmelzpunkt, so wird demselben im Ofen die Säuremischung zugesetzt, die aus zwei Raumtheilen Handelsalpersäure auf drei Raumtheile Handelschwefelsäure zusammengesetzt ist.

Temporofen von M. Münter (D. R. P. Nr. 151 145). Die bisher gebräuchliche Ueberdeckung des Temperraumes fällt weg, damit der dem Ofen bedienende Arbeiter im Stande ist, das Ofeninnere fortwährend zu

Fig. 106.

beobachten, um aus dem Sack des Ofeninhaltes einen Schluss auf den Fortgang und die Beendigung des Verfahrens ziehen zu können. Um diese Beobachtung zu erleichtern, ist der Ofeninhalt mit einer lockeren Aschenschicht bedeckt. Die Beheizung der Temperräume *a* (Fig. 106) erfolgt durch seitliche Heizzüge *b*, welche mit den die Gaszuführung vermittelnden Längskanälen *d* in Verbindung stehen. Die Heizgase betreiben die Ofenwände von oben nach unten und ziehen schliesslich durch den Essenkanal ab. Durch ganzes oder theilweises Absperrn der Kanäle *d* lässt sich die Beheizung leicht regeln, sobald durch ungleichmässiges Sinken der Aschenschicht, d. h. durch schnelleres Sinken einzelner Stellen derselben erkennbar wird, dass die Hitze an der jeweiligen Stelle zu gross ist.

Vorrichtung zur Erhöhung der Proportionalitäts-, Bruch- und Streckgrenze von Stahl. Nach W. Holzer und W. F. L. Frith (D. R. P. Nr. 151 199) werden Stahlplatten u. dgl. innerhalb eines gasdicht geschlossenen Behälters in einem Quecksilberbade oder in einem Bade aus anderen, bei niedriger Temperatur flüssigen Metallen erhitzt und während der Abkühlung oder auch schon während der Erhitzung der Einwirkung eines elektrischen Stromes ausgesetzt. Durch diese Behandlung werden die Proportionalitäts-, Bruch- und Streckgrenzen erhöht. Diese Verbesserung der mechanischen Eigenschaften dürfte darauf zurückzuführen sein, dass eine Temperaturerhöhung des Stahles unter Druck erfolgt.

Anlassen oder Zähemachen von Stahl, Eisen oder anderen Metallen. Nach W. F. L. Frith (D. R. P. Nr. 154 590) wird das zu behandelnde Metall in einem dicht abgeschlossenen Behälter untergebracht und in diesem der Beeinflussung von unter Druck stehendem Quecksilberdampf unterworfen, wobei man, um die Widerstandsfähigkeit des Metalles zu erhöhen, vortheilhaft einen elektrischen Strom durch dasselbe gehen lässt. Bei der Behandlung wird der Behälter sammt dem Metall einer Feuerglut ausgesetzt und sodann langsam zum Abkühlen gebracht.

Temperofen mit von innen und aussen beheizbarer Arbeitskammer von J. A. Hunter (D. R. P. Nr. 150 775) dient zum Glühfrischen unter Anwendung gasförmiger Entkohlungsmittel. Um das Entkohlungsmittel allseitig auf die eingesetzten Arbeitsstücke einwirken lassen zu können, ist die Herdfläche gerippt, und zwar ist dieselbe aus Blöcken zusammengesetzt, welche an der oberen Fläche mit einer Rinne versehen wird, so dass hervorstehende Rippen gebildet werden, auf welche die zu behandelnden Gegenstände gebracht werden.

Erzeugung von Cementstahl. Um die Umwandlung insbesondere von Siemens-, Martin- und Bessemer-Flusseisen in Stahl durch Cementirung zu beschleunigen, werden nach J. v. d. Lippe (D. R. P. Nr. 152 276) in die möglichst dicht verschlossenen Cementirkisten leicht oxydirbare Stoffe mit eingepackt, welche bei der Erwärmung sich mit dem Sauerstoff der in der Kiste vorhandenen Luft verbinden, so dass eine Oxydation der Eisenoberfläche verhindert und ausserdem der Stickstoff der eingeschlossenen Luft frei von jeder Sauerstoffbeimischung seinen für das Cementirverfahren bekannten günstigen Einfluss besser ausüben kann. Es wird deshalb auch die Kiste nicht ganz mit Eisen gefüllt, sondern ein gewisser Luftraum frei gelassen. Zweckmässig wird zur Bindung des in der eingeschlossenen Luft enthaltenen Sauerstoffs ein Körper gewählt, der mit dem gasförmigen Sauerstoff eine auch in höheren Temperaturen nicht gasförmig werdende Verbindung eingeht, z. B. Magnesium, Natrium oder Kalium, damit die für die Cementirung wirksamen Gase nicht verdünnt werden.

Herstellung von Werkstücken aus Stahl mit harter Oberfläche unter Umgehung des Härtens. Das Verfahren von A. de Dion

und G. Bouton (D. R. P. Nr. 152 712) beruht auf der Erkenntniss, dass durch Verwendung eines Stahles besonderer Zusammensetzung, z. B. eines 0,12 Proc. Kohlenstoff und 7 Proc. Nickel enthaltenden Stahles, der, roh von der Schmiede kommend, das gleiche Gefüge aufweist wie der gewöhnliche kohlenstoffhaltige Stahl, durch blosse Cementation desselben, bis seine Oberfläche ungefähr 0,8 Proc. Kohlenstoff enthält, an dieser Stelle selbst martensitische Gefügebestandtheile erhalten werden, d. h. genau die gleichen Bestandtheile wie beim gewöhnlichen gehärteten Stahl. Zur Ausübung des Verfahrens kann ein Stahl verwendet werden, dessen Gehalt an Kohlenstoff und Nickel innerhalb gewisser Grenzen schwankt.

Glühhofen mit Einrichtung zur Unschädlichmachung der Flugasche. Nach G. Weigelin (D. R. P. Nr. 154 004) ist zwischen dem

Fig. 107.

Ofeneinsatz und der Ofenwand, an welcher die Gase eintreten, eine Wand oder eine Jalousiewand w (Fig. 107) angeordnet, an welche sich ein bis nahe an die Gegenwand reichendes Gewölbe anschliesst. Dieses Gewölbe hat einen solchen Abstand von der Ofendecke, dass den Gasen ein genügend grosser Abzug gegeben ist. Gegebenenfalls kann auch an der Gasaustrittsseite des Ofenraumes eine Jalousiewand w' vorgesehen sein.

Heizofen zum Erhizen von auszuwalzenden Knüppeln oder runden Blöcken von E. v. Ormelingen (D. R. P. Nr. 153 451) besteht aus einer rotirenden Sohle, welche zusammen mit dem festen Obertheil eine Heizkammer bildet, die durch einen geeigneten Brenner auf die gewünschte Temperatur erhitzt wird.

Wärmofen von F. Dahl (D. R. P. Nr. 145 943 und 146 332).

Gasschweiss- und Wärmofen bespricht Th. Stapf (Stahleisen 1904, 1378); er empfiehlt einen Schweisssofen mit getheiltem Herd.

Roheisen für den Temperprocess soll nach F. Wüst (Stahleisen 1904, 305) folgende Zusammensetzung besitzen:

Gesamtkohlenstoff nicht über	. . .	3,00 Proc.
Silicium nicht viel über	1,20 "
Mangan maximal	0,40 "
Phosphor maximal	0,10 "
Schwefel möglichst unter	0,05 "

Den Einfluss von Schwefel und Mangan auf Stahl besprachen vor dem Iron and Steel Institute J. O. Arnold und Waterhouse (Berghzg. 1904, 108). Beim Aus Schmieden zeigten drei Gussblöcke folgendes Verhalten:

Block Nr.	C	Si	Mn	S	P	Anmerkung
I	0,39	0,34	0,10	0,42	0,04	Zersprang beim dritten Hammer- schlage.
II	0,35	0,32	0,45	0,47	0,04	Wie vorher beim zehnten.
III	0,47	0,38	1,04	0,02	0,04	Ausgeschmiedet und zu 18 mm rund ausgewalzt ohne irgend welchen Fehler zu ergeben.

In folgender Tabelle sind bei Verwendung dieser drei Stahlsorten noch die von Brinell nachgewiesenen Sulfidgehalte mitgetheilt:

Block Nr.	FeS		MnS		Anmerkung
	Gewichts-	Volum-	Gewichts-	Volum-	
	Proc.				
I	0,8	1,63	0,16	0,30	Nicht schmiedbar
II	0,57	0,98	0,72	1,05	" "
III	—	—	0,054	0,102	Völlig schmiedbar
IV	—	—	1,47	2,78	" "

Das braune Eisensulfid kommt als Zellenwände im Material vor, ist bei heller Rothwärme schmelzbar und veranlasst bei schwefelhaltigem Material Rothbruch. Die Zellenwände von Sulfid, die bei 950° feste Form annehmen, sondern sich bei dieser Temperatur von den sie umschliessenden Eisenzellen ab, worauf die Grundmasse in eine grosse Anzahl nicht fest verbundener kleiner Theilchen sich zertheilt. Bei Eisen mit gegen 1 Proc. Schwefel liegt die Bruchgrenze bei Streckproben schon bei 3,9 k/qmm, und beträgt das spec. Gewicht nur 7,09. Brinell's Stahl mit 0,55 Proc. Schwefel dagegen, wobei der Schwefel als zwischenfarbiges Mangansulfid vorkommt, lässt sich rothwarm bearbeiten und liefert befriedigende Festigkeit. Bei Weiss- oder Gelbglut saigert Mangansulfid in festen, sphärischen Körpern, umschlossen von der Grundmasse, Eisen oder Stahl, aus. Dies begründet der Umstand, dass Mangansulfid nicht in der Form eines Netzwerks im Material vorkommt, sondern in von ihm ausgefüllten Blasen. Mangansulfid sitzt sehr fest in der Grundmasse und entfällt sehr selten aus ihr beim Poliren des Präparates, wie es gegenheilig der Fall ist beim losen Eisensulfid. Mangansulfid muss in Walzhitze plastisch sein, was auch die mikroskopische Analyse bestätigt, weil die grossen, langgestreckten Einmischungen dieser Substanz in Brinell's Stahl keine Sprungbildungen erkennen lassen. — Demnach übt Eisensulfid auf Stahl einen schädlichen Einfluss aus; Mangansulfid ist weniger schädlich. — Der schädliche Einfluss des Eisensulfids hängt mit der Schmelzbarkeit zusammen, mit dem starken Schwinden und der Tendenz, dabei Wandungen bez. Membranen zu bilden, die

Ferritzellen umschliessen. Mangansulfid hingegen, dessen Schmelzpunkt höher liegt, saigert bei höherer Temperatur aus unter Bildung fester sphärischer Körper und nur sehr selten in Netzform. In Folge dessen wirkt es keineswegs mechanisch auf das Material. — Mangan wirkt auf das Aussaigern von Eisen und Hardenit hindernd. Das, was man im normal abgekühlten Manganstahl „Perlit“ nennt, ist thatsächlich eine Mischung von granulirtem Perlit und nicht ausgesaigertem Ferrit. Völlige Aussaigerung des Ferrits kann in manganhaltigem Stahl bei langsamer Abkühlung erfolgen, aber solches Ausglühen wirkt auf die Haltbarkeit des Materials nachtheilig, indem sie die Streck- und Bruchgrenze herabdrückt und die Contraction verkleinert.

Härten von Stahl. Nach H. Le Chatelier (Rev. métall. 1, 207 u. 473) geben Lösungen von Kochsalz, Schwefelsäure, Soda u. s. w. in Wasser dieselbe Abkühlungsgeschwindigkeit wie reines Wasser, Soda schützt aber gegen Rost, Schwefelsäure entfernt Zunder u. s. w. Bewegung des Härtewassers beschleunigt die Abkühlung nicht, sondern macht sie gleichmässiger; Erhitzen des Wassers verlangsamt merkbar erst bei 100°; beim Härten in Quecksilber ist die Geschwindigkeit geringer, sie wird also von der Wärmeleitfähigkeit weniger beeinflusst als von der specifischen Wärme. In Rüböl ist die Abkühlungsgeschwindigkeit geringer als in Wasser, und zwar in gebrauchtem geringer als in frischem, da seine specifische Wärme und Flüssigkeit geringer sind. — Die Härtung in Oel unterscheidet sich wenig von der in Wasser. Bei häufigem Gebrauch wird das Oel dickflüssiger. Die geringere Härtungskraft des Oeles hängt sowohl mit seiner geringeren spec. Wärme als auch mit der Zähflüssigkeit (Viscosität) zusammen, welche den Uebergang der Wärme vom Metall erschwert. — Es empfiehlt sich, ungefähr das ein- bis zweifache Gewicht des Härtestückes an Wasser zu nehmen, in welchem Falle man eine geringe Nachwärmung erhält. Durch Aenderung dieses Verhältnisses kann man alle Zwischenstufen der Härtung erhalten, welche zwischen der Härtung in kaltem Wasser und in Oel liegen. Vielleicht erhält man sogar noch bessere Resultate durch Verwendung noch höherer Temperaturen, wie z. B. des kochenden Chlorcalciums, dessen Siedepunkt 150° beträgt. Man würde hier eine ausserordentlich schnelle Abkühlung vereinen mit einer sehr hohen Anfangstemperatur. — Haedicke (Stahleisen 1904, 1244) bespricht diese Versuche ausführlich.

Festigkeitseigenschaften von Stahlguss. Versuche von C. Bach (Z. Ingen. 1904, 385) ergeben, dass bei Dampfkesseln u. dgl. nicht der Zähigkeit des Materials bei gewöhnlicher Temperatur, sondern derjenigen bei höherer Temperatur die grössere Bedeutung zukommt.

Das Verhalten von Flusseisenblechen. Nach Benjamin (Z. Ingen. 1904, 353) ist erwiesen, dass Flusseisen durch ein ganz kurzes Eintauchen in lauwarmes Wasser, dem gewisse Stoffe beigemengt sind, sein Gefüge und seine Festigkeit dauernd wesentlich ändern kann.

Ebenso kann das Eisen bei strenger Kälte unter Zusammentreffen gewisser Umstände sein Gefüge und seine Festigkeit ebenso dauernd ändern.

Flusseisen für den Kesselbau. Versuche von H. Otto (Stahleisen 1904, 1370) ergaben, dass die Unterschiede in den Festigkeiten von Flusseisenblechen die gleiche Höhe erreichen wie bei Schweisseisenblechen, aber auch, dass sie bei den Flusseisenblechen regelmässiger vertheilt sind. Ferner, dass die Unterschiede in den Dehnungsziffern etwas höher sind als bei dem Schweisseisen, sich nämlich bis zu 10 Proc. erstrecken, anstatt bis 7 Proc. bei diesem.

Die Kleineisenindustrie bei Leoben bespricht H. Pösendeiner (Bergh. J. 1904, 105), besonders die wirthschaftliche Lage.

Theorie der Eisenkohlenstofflegirungen. Bakhuis Roozeboom hielt auf der Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft einen Vortrag über die Anwendung der Phasenlehre auf die Gemische von Eisen und Kohlenstoff (Z. Elektr. 1904, 489), — E. Heyn über labile und metastabile Gleichgewichte in Eisenkohlenstofflegirungen.

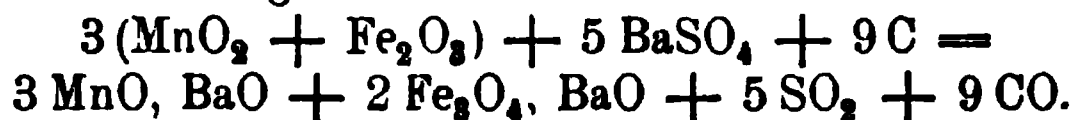
Eisenlegirungen. Die Zusammensetzung der Schlacken bei der Ferromanganerzeugung bespricht F. Wittmann (Stahleisen 1904, 14). Innerhalb 9 Jahren wurden von den Schlacken eines Hochofens folgende vollständige Analysen ausgeführt:

Analyse								Berechnete Verhältnisszahlen.			Gefallen bei Ferro-mangan von Proc. Mn
								Mit Einrechnung des MnO	Summe CaO + MgO + BaO		
Mn	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	BaO	S	nach Mrázek a Os:Ob = 1:	nach Platz b (SiO ₂ +Al ₂ O ₃): ΣRO = 1:		
Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.				
23,33	29,02	7,05	0,48	37,03	1,89	—	0,67	1,30	1,74	38,92	80
22,25	29,70	8,33	0,72	34,30	2,05	1,51	0,77	1,26	1,60	37,86	70 bis 75
21,09	30,15	7,97	0,56	34,43	3,00	1,88	0,79	1,24	1,60	39,31	55 „ 60
19,69	29,55	8,91	0,29	37,30	2,05	1,10	0,96	1,30	1,57	40,45	80
19,18	30,25	6,78	0,52	39,14	2,34	0,19	0,90	1,23	1,65	41,67	50, 70, 80
18,50	30,60	7,87	0,43	37,55	2,41	1,21	1,19	1,22	1,56	41,17	55 bis 60
14,78	30,25	8,32	0,46	39,25	4,65	—	1,32	1,27	1,53	43,90	80
14,33	31,47	8,31	0,62	38,33	3,29	2,83	1,15	1,19	1,49	44,45	40
13,96	29,25	8,58	0,86	44,01	3,34	—	0,55	1,37	1,64	47,35	30 bis 50
13,79	30,87	10,59	0,61	43,82	2,15	—	0,42	1,34	1,47	45,97	80
12,17	30,91	8,23	0,59	45,62	2,08	—	0,63	1,26	1,54	47,70	80

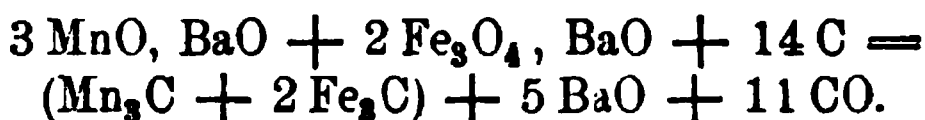
Darnach lässt sich die Zusammensetzung einer für die Ferromanganerzeugung günstigen Schlacke nicht nach den bisherigen Methoden von

Platz oder *Mrázek* berechnen; auch bildet die Schwerschmelzbarkeit der Schlacke kein Merkmal für die richtige Zusammensetzung derselben. Maassgebend hierfür ist nur die Summe von $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{BaO}$, wobei diese Bestandtheile in Procenten der zu erwartenden Schlacke ausgedrückt werden. Es wird sich dabei unter sonst gleichen Verhältnissen wahrscheinlich immer ein Punkt finden, wo eine weitere Erhöhung des Kalkzuschlags nutzlos und in Folge der Materialvergeudung und der durch die Schwerschmelzbarkeit der Schlacke hervorgerufenen Betriebsstörungen sogar schädlich ist.

Das Verfahren zur Herstellung von Ferromangan unter gleichzeitiger Gewinnung von Oxyden der Alkalien oder Erdalkalien von G. Gin (D. R. P. Nr. 147 311) besteht darin, dass zunächst Mangan- und Eisenoxyd enthaltendes Manganerz durch unmittelbare Wirkung des Schwefelalkalis, dessen Oxyd man erzeugen will, oder mittels des entsprechenden Sulfats in Gegenwart von Kohle verschlackt wird. Hierbei wird ein schmelzflüssiges Gemisch der Oxyde von Mangan und Eisen und des Alkali- oder Erdalkali-Oxyds neben schwefliger Säure erhalten. — In einem zweiten Arbeitsgang, der sich im elektrischen Ofen vollzieht, reducirt man die erhaltene Schmelze in Gegenwart von nur so viel Kohle, dass diese zur Reduction des Mangans und Eisens hinreicht, aber nicht genügt, um das Alkali- oder Erdalkalimetall frei zu machen oder in eine Kohlenstoffverbindung zu verwandeln. — Zur Gewinnung von Eisenmangan und Baryumoxyd bringt man z. B. in einen elektrischen Ofen ein Gemisch von Manganerz, Baryumsulfat und Kohle, um die Doppeloxye von Eisenbaryum und Manganbaryum nach folgender Formel zu bilden:



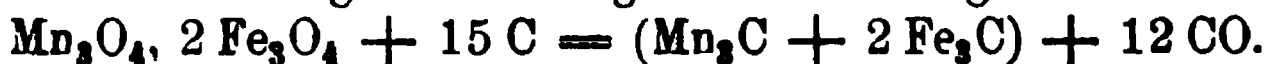
Man bewirkt dann die Reduction in einem anderen elektrischen Ofen nach der Formel:



Die Schmelze wird mit kochendem Wasser behandelt; durch Krystallisation wird das Baryumoxyd im Zustande des Hydrats aus der Lauge abgeschieden. — Will man Natriumoxyd oder ein ähnliches flüchtiges Oxyd herstellen, so benutzt man bei der ersten Stufe einen Muffelofen mit Magnesiaauskleidung und verwendet an Stelle des Sulfats und Kohle das entsprechende Sulfid:



Diese Reaction gelingt in einem gewöhnlichen Ofen. — Die elektrische Reduction geht nach folgender Gleichung vor sich:



Bei diesen Arbeiten darf die Stromdichte 60 bis 80 Ampère auf 1 qc des Elektrodenquerschnittes nicht übersteigen. — Erzeugt man im elektrischen Ofen Eisenmangan gleichzeitig mit Natriumoxyd, so verflüchtigt sich dieses Oxyd und wird in einer Niederschlagskammer, in

welche man Wasserdampf einlässt, wiedergewonnen. Die bei der ersten Arbeitsstufe auftretende schweflige Säure kann man zur Bildung von Schwefelsäure ausnutzen.

Mangan- und kohlenstoffhaltiger Nickelstahl wird nach T. J. Tresidder (D. R. P. Nr. 154 589) dadurch erhalten, dass man Nickelstahl neben dem stets vorhandenen Gehalt an Kohlenstoff und Mangan einen Zusatz von Wolfram gibt, und zwar entfallen auf 100 Th. Stahl

Kohlenstoff	. . .	0,28 bis 0,32 Th.
Mangan	. . .	0,25 „ 0,30 „
Nickel	. . .	2,25 „ 2,50 „
Wolfram	. . .	0,28 „ 0,32 „

das übrige Eisen mit den in der Praxis unvermeidlichen Verunreinigungen aus Silicium, Schwefel, Phosphor, Kobalt, Arsen, Kupfer u. dgl. Silicium darf in Menge von 0,1 bis 0,15 Proc. zugegen sein, während die übrigen Fremdstoffe, wenn ihre Gegenwart unvermeidlich wird, nur in möglichst geringer Menge geduldet werden dürfen. — Der Einsatz aus etwa gleichen Theilen von gutem Hämatiteisen oder schwedischem Roheisen und guten reinen Stahlabfällen wird im Martinofen geschmolzen, bis die Verunreinigungen beseitigt sind und eine Probe einen Kohlenstoffgehalt von weniger als 0,2 Proc. ergibt. Nun wird metallisches Nickel, am zweckmässigsten Scheibennickel, in das Bad gegeben und darin verrührt. Wenn das Nickel völlig aufgenommen ist (was etwa 10 Minuten beansprucht), fügt man rothglühendes Ferromangan in solcher Menge hinzu, als erfahrungsgemäss erforderlich ist, um das Bad mit dem gewünschten Mangangehalt zu versehen. Man rührt gut ein und gibt dann Wolfram in Form von rothglühendem Wolframeisen ($\frac{1}{3}$ Wolfram auf $\frac{2}{3}$ Eisen) hinzu, wobei auf Wolframverluste keine Rücksicht genommen zu werden braucht. Sobald die Mischung vollkommen ist, sticht man den Stahl in eine Giesskelle ab und giesst ihn als Barren. — Der erhaltene Barren kann ohne Weiteres erkalten gelassen werden, ohne dass Selbstzerfall eintritt; gewünschtenfalls kann er aber noch heiss sogleich in die Schmiedepresse oder das Walzwerk zum Schmieden oder Auswalzen gegeben werden, ohne dass besondere Vorsichtsmaassregeln erforderlich wären. Werden die gewöhnlichen Maassnahmen zur Fortnahme des Sinters getroffen, so ist auch kein Abhobeln der Oberfläche erforderlich, was indess gewünschtenfalls mit Leichtigkeit ausführbar ist.

Manganstahl. Die von Guillet (Bull. encourag. 1903, 421) eingehend untersuchten Stahlproben hatten folgende Zusammensetzung: siehe Tabelle S. 202.

Stahl mit ungefähr 0,12 Proc. Kohlenstoff und 0,0 bis 5 Proc. Mangan bis zum Stahl mit ungefähr 0,80 Proc. Kohlenstoff und 0,0 bis 3 Proc. Mangan sowie alle dazwischen liegenden Stähle besitzen die gleiche Gefügebesechaffenheit wie gewöhnlicher Kohlenstoffstahl, d. h. sie bestehen aus Perlit und Ferrit oder Perlit und Cementit. Stahl mit ungefähr 0,12 Proc. Kohlenstoff und 5 bis 12 Proc. Mangan bis zum

Kohlenstoffarmer Stahl.

Nr.	Kohlenstoff	Mangan	Silicium	Schwefel	Phosphor
1	0,082	0,432	0,163	0,012	0,015
2	0,273	1,296	0,320	0,009	0,011
3	0,104	1,728	0,457	0,008	0,032
4	0,237	2,150	0,781	0,010	0,032
5	0,058	4,200	0,304	0,025	0,020
6	0,276	5,600	1,100	Spur	0,015
7	0,034	6,139	1,328	0,005	0,011
8	0,172	10,512	1,362	Spur	0,010
9	0,156	12,920	0,292	0,010	0,016
10	0,224	14,400	0,911	Spur	0,024
11	0,114	20,880	0,421	0,004	0,010
12	0,396	33,480	0,505	0,005	0,018

Kohlenstoffreicherer (annähernd eutektischer) Stahl.

1	0,873	0,461	1,351	0,024	0,020
2	0,840	1,031	0,573	0,015	0,024
3	0,930	1,972	1,028	1,011	0,018
4	0,934	3,084	1,446	0,010	0,015
5	0,762	5,112	1,111	0,011	0,013
6	0,700	7,200	0,745	0,021	0,010
7	0,922	10,080	0,721	0,016	0,013
8	0,960	12,096	0,876	0,013	0,011

Stahl mit ungefähr 0,80 Proc. Kohlenstoff und 3 bis 5 Proc. Mangan sowie alle dazwischen liegenden Stähle enthalten Martensit, der jedoch in dem kohlenstoffreicheren Stahl nur in Spuren auftritt und einem eigenthümlichen Gefügebestandtheil Platz macht. — Bei den ungehärteten Proben wachsen anfänglich mit dem Mangangehalte die Festigkeit und die Elasticitätsgrenze, bis jener etwa 6 Proc. beträgt, während die Zähigkeit, gemessen durch die vor dem Bruch eintretende Verlängerung und Querschnittsabnahme, sich bis auf Null verringert. Bei weiterer Anreicherung des Mangangehaltes fallen die Festigkeit und Elasticitätsgrenze wieder; die Zähigkeit bleibt anfangs gering, nimmt aber bei einem Mangangehalte von mehr als 12 Proc. wieder zu und erreicht bei 33 Proc. Mangan ein ziemlich hohes Maass. — Bei den gehärteten Proben mit weniger als 5 Proc. Mangan (1 bis 5) sind die Bruchspannung und Elasticitätsgrenze nach dem Härten grösser als vorher, während die Zähigkeit sich verringert hat; bei den manganreicheren sind die Werthe sämtlicher Eigenschaften nach dem Härten fast durchweg niedriger als zuvor. Der Stahl ist weniger fest und spröder geworden. — Die Prüfung der kohlenstoffreicheren Proben auf Zugfestigkeit im naturharten Zustande ergab, dass der Stahl mit 1 Proc. Mangan die grösste Festigkeit bei geringer Zähigkeit besitzt. Von hier an sinkt mit zunehmendem Mangangehalte die Festigkeit anfangs langsam, von 5 Proc. Mangan ab rasch, und sie erreicht ihr tiefstes Maass bei 7,2 Proc. Mangan; auch die

Zähigkeit ist gering, am unbedeutendsten bei 3 Proc. Mangan. Bis zu dem gleichen Mangangehalte steigt anfänglich die Elasticitätsgrenze. Festigkeit und Elasticitätsgrenze fallen hier ziemlich nahe zusammen, und der Stahl erträgt keine bleibenden Formveränderungen (Verlängerung, Querschnittsabnahme); er ist sehr spröde. Auch bei 7,2 Proc. Mangan ist diese Sprödigkeit noch gross; von hier ab aber ändern sich mit der Zunahme des Mangangehaltes die Eigenschaften sichtlich. Die Festigkeit steigt rasch, weniger rasch die Elasticitätsgrenze. (Vgl. Stahleisen 1904, 271.)

Metallographische Untersuchung des Manganstahls wird besprochen (Jernk. 1904, 146; Berghzg. 1904, 251).

Den Einfluss von Silicium auf Eisen bespricht Th. Baker (vgl. Stahleisen 1904, 514). Die benutzten Siliciumeisen hatten folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	= 0,16 bis 0,27 Proc.
Silicium	= 49,38 „ 81,25 „
Mangan	= 0,29 „ 0,47 „
Aluminium	= 1,80 „ 4,44 „
Calcium	= Spuren „ 1,21 „
Phosphor	= 0,02 „ 0,03 „

Man schmolz Schweisseisen im Tiegel, entfernte die gebildete Schlacke und gab dann Ferrosilicium zu unter gleichzeitigem Zusatz von etwas Glas. Auf diese Weise wurde eine Reihe von Legierungen erzeugt, welche 1 bis 11 Proc. Silicium, wenig Mangan und Kohlenstoff enthielten. Das Material der Proben wurde zur Verhütung von Aussaigerungen in gusseiserne Formen zu 44,5 mm starken Quadratstäben vergossen; dieselben waren alle gesund und wurden zu 22,2 mm starken Rundstäben heruntergewalzt. Bis zu 7,47 Proc. Silicium liessen sich alle Stäbe leicht walzen und waren die fertigen Stäbe von bestem Werkzeugstahl kaum zu unterscheiden. Bei 7,9 Proc. Silicium jedoch zerbrachen die Stäbe beim Verlassen der Walze in Stücke. Die Siliciumeisen-Legierungen lunkern stark beim Giessen, die Grösse der Lunker wächst mit dem Siliciumgehalt. Der Schmelzpunkt ist niedriger, wahrscheinlich wegen des Vorhandenseins einer Verbindung von Eisen mit Silicium.

Blocknummer	691	728	722	745	731	723	730	782	749	729
Zugesetztes Silicium	—	1,1	2,2	3,2	4,2	5,6	6,3	7,8	8,6	—
Geb. Kohlenstoff	0,044	0,038	0,039	0,038	0,038	0,040	0,038	—	0,030	0,036
Silicium	0,024	1,020	2,125	2,903	4,026	4,885	5,998	7,470	7,952	10,955
Mangan	0,036	0,079	0,040	0,061	0,062	0,072	0,061	0,210	0,046	0,122
Aluminium	0,010	0,016	0,048	0,069	0,091	0,141	0,098	0,050	nicht best.	
Schwefel	0,030	0,038	0,029	0,041	0,033	0,027	0,032	0,011	0,025	0,025
Phosphor	0,014	0,019	0,020	0,018	0,018	0,021	0,020	0,019	0,030	0,044
Eisen (durch Differenz gefunden)	99,842	98,790	97,689	96,870	95,733	94,814	93,753	—	—	—
Verunreinigungen	0,134	0,190	0,176	0,227	0,242	0,301	0,249	—	—	—

Die Formen des Siliciums im Eisen untersuchte Th. Naske (Chemzg. 1903, 481). Er verwandte folgende Legierungen:

Probe Nr.	Si	Mn	P	S	Fe	Al	C	Bemerkung Im Hochofen erzeugt
I.	4,63	2,72	0,22	0,03	—	—	4,66	
II.	7,56	1,81	0,25	0,02	—	—	3,60	„
III.	8,95	1,74	0,14	0,02	—	—	3,05	„
IV.	11,05	2,30	0,12	0,03	—	—	2,54	„
V.	12,07	2,19	0,14	0,03	—	—	2,21	„
VI.	13,19	2,09	0,12	0,02	—	—	1,56	„
VII.	11,35	15,78	0,19	0,02	—	—	1,80	„
VIII.	10,88	18,25	0,14	0,02	—	—	1,53	„
IX.	12,24	11,56	0,16	0,03	—	—	1,56	„
XV.	21,49	1,04	0,29	0,02	75,51	—	—	Im elektr. Schmelzofen erzeugt
XVI.	50,93	1,29	0,18	0,02	42,51	3,81	0,15	
XVII.	80,44	—	—	—	9,96	5,20	1,23	

Die im Hochofen erzeugten Eisensiliciumlegierungen enthalten das Silicium der Hauptmenge nach in der Form des Silicides Fe_3Si . Bei manganreichen Legierungen wird das Eisen theilweise durch Mangan substituiert. In Eisensiliciumlegierungen treten bei Eisenüberschuss mit 1 Mol. des Silicides Fe_3Si eine entsprechende Anzahl Atome Eisen zu einer complexen Molekel zusammen (ähnlich wie es bei krystallwasserhaltigen Salzen der Fall ist). Ein Ueberschuss an Silicium bei der Constituierung der bezüglichen complexen Eisensiliciummolekel wird in der Lösung in elementarer Form abgeschieden. Das Silicid Fe_3Si ist in den für Eisensorten gebräuchlichen Lösungsmitteln als schwer löslich zu betrachten. Die Löslichkeit wird befördert durch die erhöhte Anzahl von Eisenatomen, welche mit dem Silicid in Verbindung treten; verringert wird sie durch anwesendes Mangan. Die im elektrischen Schmelzofen erzeugten hochsilicirten Legierungen enthalten das Silicium in der Form der Silicide Fe_3Si , FeSi_2 und FeSi_3 , je nach dem Verhältniss des Siliciums zum Eisen und der Bildungstemperatur der Legirung. Diese Silicide sind in allen Lösungsmitteln als schwer löslich bez. unlöslich zu betrachten. Ein Ueberschuss des Siliciums scheidet sich in der Legirung in elementarer Form ab ($\text{Si}\beta$). Dasselbe verhält sich gegen alle Lösungsmittel indifferent und wird von Schwefel nicht angegriffen.

Versuche zur Darstellung von Ferrosilicium aus Pyrit und Sand von R. Amberg (Stahleisen 1904, 395) führten zu keinem brauchbaren Ergebniss.

Ferrosilicium des Internat. Verkaufsbureaus für Ferrosilicium hat nach P. F. Dujardin (Stahleisen 1904, 53) folgende Zusammensetzung:

	25proc.	50proc.	75proc.
Eisen	72,70	47,20	23,01
Silicium	25,80	51,70	75,67
Kohlenstoff	0,48	0,23	0,31
Phosphor	0,12	0,06	0,04
Schwefel	0,04	0,02	0,01
Mangan	0,86	0,16	0,26
	100,00	99,37	99,30

Infolge seines geringen Kohlenstoffgehalts ist das 50proc. Ferro-silicium für die Stahlbereitung günstig und namentlich für die Erzeugung von weichem Material werthvoll.

Molybdänstahl hat nach einer Angabe in Eng. Min. 78, 583 Aehnlichkeit mit dem Wolframstahl. Es werden in den Verein. Staaten allein jährlich etwa 17 t Molybdänmetall mit 98 bis 99 Proc. und 8 t Ferromolybdän mit 50 bis 55 Proc. und Nickel-Molybdän mit 75 Proc. Molybdän hergestellt. Abnehmer sind hauptsächlich die Stahlwerke, welche 4 Proc. Molybdän als Metall oder Legirung zusetzen. Molybdänmetall aus dem elektrischen Ofen hat ein specifisches Gewicht von 9,01, ist schweisssbar wie Eisen und lässt sich poliren.

Vanadinstahl. Nach L. Guillet (Rev. métall. 1, 525) haben perlitische Stähle mit bis 0,7 Proc. Vanadin bei 0,2 Kohlenstoff bez. bis 0,5 Vanadin bei 0,8 Proc. Kohlenstoff höhere, mit dem Vanadiningehalt steigende Festigkeit und Härbarkeit als die gewöhnlichen Kohlenstoffstähle; die gleichzeitig Perlit und Doppelcarbid haltenden mit 0,7 bis 3 Proc. Vanadin bei 0,2 Proc. Kohlenstoff bez. 0,5 bis 7 Proc. Vanadin bei 0,8 Proc. Kohlenstoff haben mit steigendem Vanadiningehalt fallende Härbarkeit und Festigkeit, die auf einer Stufe mit denen der gewöhnlichen Stähle stehen.

Chromstähle und Wolframstähle untersuchte L. Guillet (Rev. métall. 1904, 1, 155 u. 263). Von Chromstählen unterscheidet er drei Klassen: eine mit perlitischem Gefüge mit bis zu 7 Proc. Cr bei unter 0,5 Proc. C bez. bis 5 Proc. Cr bei etwa 1 Proc. C, eine zweite mit Martensitgefüge bei bis 13 Proc. Cr und unter 0,54 Proc. C bez. bis 18 Proc. Cr und 1 Proc. C und eine dritte von besonderem Gefüge mit mehr als 13 bez. 18 Proc. Cr. Klasse 1 hat höhere Festigkeit als ohne Chrom, auch ist der Einfluss der Härtung bei 850° stärker. Bei der zweiten Klasse ist die Zugfestigkeit und die Härte grösser, während die Stossfestigkeit vom Kohlenstoffgehalt abhängt. Härten und Ausglühen machen beide etwas weicher bez. zäher. Klasse 3, deren Gefüge ein besonderes Doppelcarbid von Chrom zeigt, hat nur geringe Festigkeit. **Wolframstähle** zerfallen in zwei Klassen, deren Grenzen bei 0,2 Proc. C-Gehalt 7 Proc. Wolfram, und bei 0,8 Proc. C 5 Proc. Wolfram bilden. Erstere ähnelt den Kohlenstoffstählen, jedoch wächst Zugfestigkeit, Elasticitätsgrenze und Härte mit steigendem Wolframgehalt, während Dehnung u. s. w. und Stossfestigkeit sinken. Härtung und Ausglühen wirken in derselben Richtung, jedoch energischer als bei gewöhnlichen Stählen. Die zweite Klasse zeichnet sich durch einen Gehalt an Doppelcarbid von unbekannter Zusammensetzung aus. Die Eigenschaften hängen sehr vom Kohlenstoffgehalt ab. Im Allgemeinen ist Zugfestigkeit und Elasticitätsgrenze niedriger als bei den entsprechenden wolframfreien Stählen. (Vgl. Berghzg. 1904.)

Nickelstahl. L. Guillet (Rev. métall. 1904) fand in den naturharten Proben:

	1. Reihe (C = 0,12)	2. Reihe (C = 0,25)	3. Reihe (C = 0,80)
	Nickelgehalt		
α -Eisen mit Perlit	0 bis 10	0 bis 7	0 bis 5
Reiner Martensit	10 „ 27	7 „ 25	5 „ 15
Reines γ -Eisen	über 27	über 25	über 15

Die durch Zunahme des Nickelgehaltes bedingten Aenderungen des Gefüges vollziehen sich demnach bei um so niedrigerem Nickelgehalt, je kohlenstoffreicher der Stahl ist. Aus dem Kleingefüge lässt sich schliessen, ob der Stahl sehr hart oder weniger hart ist; die aus reinem Martensit bestehenden Stahlproben sind sämtlich schwierig zu bearbeiten, um so schwieriger, je reicher sie an Kohlenstoff sind. — Nach dem Härten ergab sich, dass die aus α -Eisen und Perlit bestehenden Proben die gleichen Veränderungen wie gewöhnlicher Stahl erlitten hatten; die aus Martensit bestehenden Proben zeigten Neigung zur Bildung polyedrischen Gefüges (γ -Eisens); die aus γ -Eisen bestehenden Proben liessen bei weniger hohem Nickelgehalt lanzenförmige Krystalle erkennen, die nickelreicheren zeigten keine Veränderung. — Auf die Besprechung der Festigkeitsversuche durch L e d e b u r (Stahleisen 1904, 935) sei verwiesen.

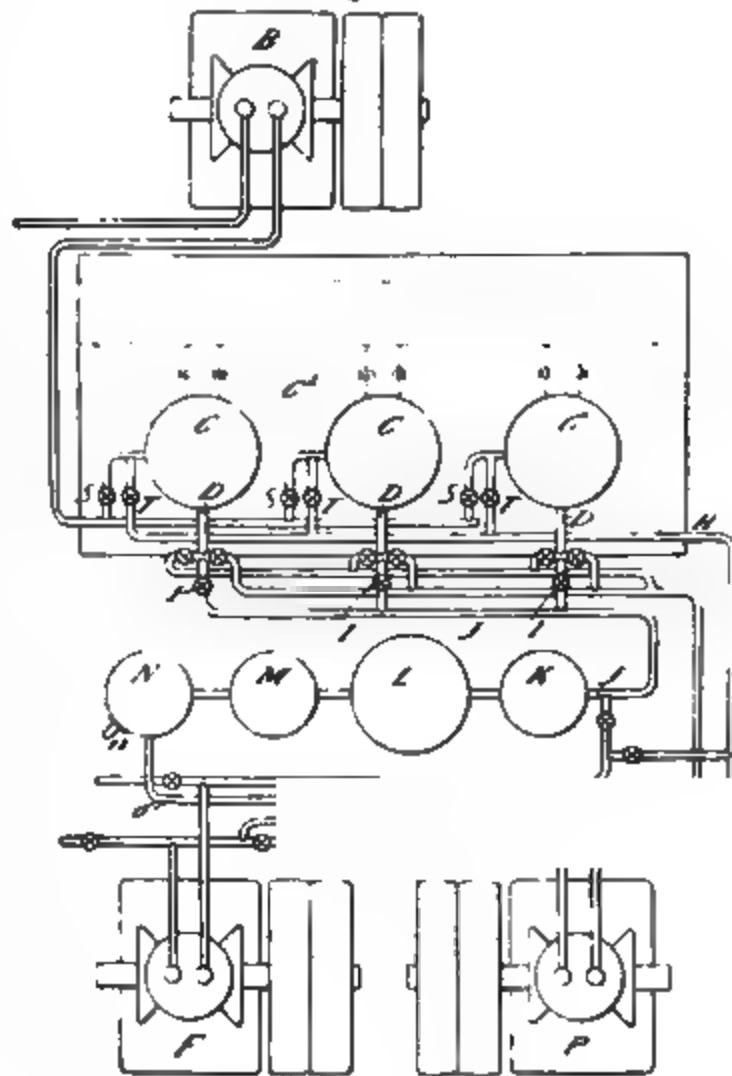
Nickel, Chrom, Mangan.

Bei der Herstellung von Nickelmetall im elektrischen Ofen durch Reduction von Nickeloxydul mittels Kohle im elektrischen Lichtbogen ist nach Siemens & Halske (D. R. P. Nr. 151964) darauf zu achten, dass die Ausgangsproducte möglichst rein sind. Von besonders nachtheiligem Einfluss sind die Chloride der Alkali- und Erdalkalimetalle und die Sulfate, die stets den aus den Nickellaugen gefällten Schlick von Nickeloxydhydrat begleiten und aus demselben sehr schwer zu entfernen sind. Der Gehalt an Chloriden der Alkali- und Erdalkalimetalle insbesondere kann zu grossem Verluste an Nickel dadurch führen, dass Nickeloxydul in Nickelchlorid übergeführt und im Lichtbogen verdampft wird. Der Gehalt an Sulfaten dagegen führt zu einer mehr oder weniger starken Verunreinigung des Nickelmetalls durch Schwefel. Um diese Uebelstände zu vermeiden, muss der aus den Nickellaugen gefällte Schlick von Nickeloxydulhydrat einem Reinigungsprocess unterworfen werden. — Es ist nun bekannt, zur Erzielung möglichst reinen Nickeloxyduls das Nickeloxydhydrat zunächst zu glühen und dann mit verdünnter Salzsäure oder mit heissem Wasser auszuwaschen. Dieses Verfahren ist indessen sehr umständlich und zeitraubend. — Folgendes Reinigungsverfahren ermöglicht in sehr kurzer Zeit eine Reinigung. Es besteht darin, dass der aus Nickelchlorid oder Nickelsulfatlaugen durch Oxyde bez. Carbonate der Alkali- oder Erdalkalimetalle gefällte Schlick von Nickeloxydulhydrat bez. Nickelcarbonat zu-

nächst calcinirt und hierauf sofort in noch heissem, am besten in glühendem Zustande in Wasser gebracht wird. Ein Pulvern des calcinirten Schlicks vor dem Auswaschen fällt hierbei vollständig weg. Das calcinirte Material zerfällt ausserordentlich rasch und die anhaftenden Chloride oder löslichen Sulfate u. s. w. werden sofort aufgelöst, so dass eine ein- bis zweimalige Nachwäsche mit Wasser im Allgemeinen genügt, um ein praktisch reines Product zu erhalten. — Verwendet man z. B. Magnesia als Fällungsmittel, so erhält man nach dem Calciniren und Waschen ein von Magnesiumchlorid bez. Magnesiumsulfat freies, dichtes Nickeloxydul mit einem geringen Gehalte an Magnesia, welche beim Fällen als Ueberschuss zugesetzt war und beim Reduciren bez. Schmelzen im elektrischen Ofen mit dem übrigen Zuschlag eine leichtflüssige Schlacke bildet. — Das ganze Verfahren lässt sich natürlich auch anwenden auf die Reinigung anderer Metalloxyde, z. B. des Kobalts und anderer Metalle. — Das Reinigungsverfahren, welches im Calciniren des Metalloxydhydratschlammes und nachfolgenden Wässern in noch heissem Zustand besteht, lässt sich ferner insbesondere auch anwenden auf die Reinigung von Zinkoxydhydratschlamm.

Das Verfahren zur Herstellung von Nickelcarbonyl und metallischem Nickel durch Ueberleiten von Kohlenoxyd allein oder in Mischung mit einem oder mehreren indifferenten Gasen über erhitztes metallisches Nickel von J. Dewar (D. R. P. Nr. 149 559) ist dadurch gekennzeichnet, dass das Kohlenoxyd oder dessen Gemenge mit anderen Gasen unter Druck zur Einwirkung gebracht wird, um die Bildung des Nickelcarbonyls zu beschleunigen. — Mit Hilfe einer Pumpe B (Fig. 108) wird Wassergas oder irgend ein anderes geeignetes, Wasserstoff enthaltendes Gas unter geeignetem Drucke in den Boden einer Retorte C, die in einem Ofen C¹ ruht, eingelassen. In der Retorte befindet sich Nickeloxyd, das bei einer Temperatur von ungefähr 300° gehalten wird. Der Wasserstoff des Gases redu-

Fig. 108.



cirt das Nickeloxyd, während die gebildeten Wasserdämpfe und der Ueberschuss des angewendeten Gases am oberen Ende der Retorte entweichen. Das reducirte Nickeloxyd in der Retorte *C* wird nunmehr auf eine Temperatur von 100° abgekühlt. Alsdann lässt man auf ungefähr 15 Atm. durch Pumpe *F* comprimirtes Kohlenoxyd durch die Retorte circuliren. Das Gas tritt von dem Kohlenoxydkanal *H* ein und bei dem Rohre *D* aus und durch das Regulirventil *I* in den Nickelcarbonylkanal *J*, der das Gas weiter in die Staubkammer *K* führt. Von hier tritt es in den Kühler *L*, durchzieht durch eine in Wasser getauchte Spirale in den Kühler *M*. Das Nickelcarbonyl fließt alsdann in die Vorlage *N*, aus der es durch einen Hahn *n* abgezogen werden kann. Der Ueberschuss an Kohlenoxyd geht durch das Rohr *O* weiter zu der Pumpe *P*, die es in den Kohlenoxydkanal *H* führt, wo es wiederum, wie bei der ersten Operation circulirt. Da das Kohlenoxyd sich mit dem Nickel verbindet und der Druck hierbei niedriger wird, so wird durch Pumpe *F* eine neue Menge Kohlenoxydgas eingeführt. Der Kreislauf des Kohlenoxydes wird so lange aufrecht erhalten, als noch Nickelcarbonyl erzeugt wird. Ist dies nicht mehr der Fall, so werden die Einlass- und Auslassventile *I* *S* und *T* an der Retorte geschlossen und das in der Retorte befindliche Gas durch Pumpe *F* ausgepumpt, worauf die Retorte nach Entfernung des Deckels gesäubert und für eine zweite Operation neu beschickt wird. — Die in der Zeichnung dargestellten Retorten sind für fortlaufendes Arbeiten eingerichtet. Während das Nickeloxyd in der ersten Retorte reducirt wird, findet in der zweiten Retorte die Vergasung des Nickels statt und wird die dritte Retorte neu beschickt. Die Retorten werden durch Gas erhitzt, dessen Zufuhr durch mit Zeigern versehene Hähne geregelt wird. Auf der ganzen Umlaufstrecke werden Regulirventile vertheilt, um die verschiedenen Operationen controliren zu können.

Zur Chlorirung von Schwefelmetallen auf nassem Wege lässt die Allgemeine elektro-metallurgische Gesellschaft (D. R. P. Nr. 150 445) Chlor auf die z. B. in Chlorcalcium vertheilten, fein gepulverten Schwefelmetalle in Gegenwart von Eisenoxyd einwirken, um unter Bildung von Salzsäure und unter Einwirkung von durch die Salzsäure erhaltenem Eisenchlorid die Lösung der Metalle zu unterstützen, worauf das in Lösung befindliche Eisen durch Einleiten von Luft bei Gegenwart von frischem Erz o. dgl. ausgefällt wird, um das hierbei frei werdende Chlor zur Lösung weiterer Metallmengen auszunutzen. — Es wird z. B. fein gepulverter Nickelstein mit dem für die Einleitung des Verfahrens besonders zugefügten Eisenoxyd in Chlorcalciumlauge aufgeschlemmt und durch ein Rührwerk aufgeschlemmt gehalten. Auf diese Weise lässt man gasförmiges Chlor einwirken, wodurch Nickel und Eisen des Steines in Lösung gehen und Schwefel frei wird. Dieser wird durch das Chlor in Schwefelsäure übergeführt, wobei das übrige Chlor in Salzsäure übergeht. Durch das in der Lauge enthaltene Chlorcalcium oder, falls das Erz nur in Wasser vertheilt worden ist, durch Hinzufügung von Aetzkalk oder kohlensaurem Kalk wird die

Schwefelsäure als Gips entfernt. Die durch das Chlor gebildete Salzsäure löst das in der Lauge vertheilte Eisenoxyd zu Eisenchlorid auf, welches wiederum lösend auf den Nickelstein einwirkt. Wenn die Lösung des Nickels und Eisens vollständig ist, wird die Lauge von Gips, Kieselsäure und sonstigen unlöslichen Bestandtheilen des Steines abfiltrirt. Das Filtrat, welches Nickel und Eisen in Form von Chlorid und Chlorür enthält, lässt man unter Einblasen von Luft auf frischen, fein gepulverten Stein einwirken. Hierdurch wird das an das Eisen gebundene Chlor frei und löst aus dem Nickelstein entsprechende Mengen Nickel auf, während das Eisen als Eisenoxydhydrat ausfällt. Dieser Vorgang kann durch Erwärmen der Flüssigkeiten auf 60 bis 70° beschleunigt werden, geht aber auch bei gewöhnlicher Temperatur vor sich. Das Eisenoxydhydrat bleibt in der Flüssigkeit lange schwebend, während der schwere Steinrückstand schnell zu Boden sinkt. Durch Abgiessen kann der grösste Theil des Eisenoxydhydrats von dem Rückstand getrennt werden. Die abfiltrirte, reine Nickellauge wird elektrolysirt, und das hierbei frei werdende Chlor kann von Neuem verwendet werden.

Trennung von Kobalt und Nickel. Behandelt man nach H. A. Frasch (D. R. P. Nr. 151 955) Metallsalzlösungen bez. Metalloxyde oder Hydroxyde, welche Kobalt und Nickel enthalten, mit Ammoniak im Ueberschuss und versetzt die nach der Entfernung etwa gefällter bez. ungelöst gebliebener Hydroxyde erhaltene Lösung mit einem Alkalichlorid, so fallen Kobalt und Nickel als Chlorkobaltammoniak und Chlornickelammoniak aus, welche durch Waschen mit ammoniakalischer Salzlauge gereinigt werden können. Diese Metalle können somit von den in Ammoniak löslichen Metallhydroxyden getrennt werden. Versuche haben ergeben, dass diese gefällten Salze durch Behandeln mit Wasser getrennt werden können, indem das Chlornickelammoniak in Lösung geht, während das Chlorkobaltammoniak nach der folgenden Gleichung zersetzt wird:



Das bei dieser Reaction erhaltene Kobalhydroxyd wird von der Chlornickelammoniaklösung getrennt, aus welcher das Chlornickelammoniak dann wieder durch Zusatz von Salz gefällt werden kann. Das Kobalhydroxyd kann als solches verwerthet oder in Metall oder Kobaltsalze übergeführt werden. Das abgeschiedene Kobalhydroxyd kann auch in Ammoniak gelöst und durch Kochsalz o. dgl. wieder als Chlorkobaltammoniak gefällt werden. Die Lösung dieses Salzes in Ammoniak kann für galvanische Zwecke Verwendung finden.

Zur Gewinnung von reinem Wolfram wird nach Brandenburg & Weyland (D. R. P. Nr. 149 556) in einer geräumigen, beweglichen, gusseisernen Pfanne oder einem Kessel, welcher in einen Flammofen hineinfahrbar ist, Natriumbisulfat unter Zusatz von concentrirter Schwefelsäure zum Schmelzen gebracht und dann so viel von den wolframhaltigen Erzen u. s. w. eingetragen, dass der Natriumgehalt des Bisulfats hinreicht zur Bildung von saurem Natriumwolframat.

Zweckmässig gibt man noch einen Ueberschuss von etwa 5 Proc. Bisulfat. Das Erz wird in kürzester Zeit aufgeschlossen. Man kann auch das Bisulfat mahlen, mit Schwefelsäure mengen, mit dem Erz, der Schlacke u. s. w. mischen und das Ganze nun erst dem Schmelzprocess unterwerfen. Nachdem der Schmelzfluss unter stetem Rühren homogen zu werden beginnt und der Aufschluss sichtbar beendet ist, wird der Kessel sammt Schmelze in den Flammofen so eingefahren, dass er gewissermaassen die Ofensohle bildet. Nun wird in letzterem die Temperatur zunächst auf über 400° gesteigert und die Masse dann nach Zusatz von Kohlenklein unter sorgfältigem Durchstechen bei reducirender Flamme so weit erhitzt, dass die fremden Metallsulfate unter Abspaltung von Schwefelsäureanhydrid und gegebenenfalls Abröstung der gebildeten Sulfide in Oxyde übergeführt werden, das Schwefelsäureanhydrid aber sofort zu schwefliger Säure reducirt und verjagt wird. Das saure Wolframsalz wird hierbei zu Natriumwolframat, theilweise aber auch unter Umständen zum Sulfosalz verwandelt; ebenso können, wenn die Reaction zu weit geht, das Natriumsulfat in Schwefelnatrium und die Metalloxyde in Sulfide übergehen. Um dies zu vermeiden, lässt man dem reducirenden Schmelzen sofort ein solches mit oxydirender Flamme folgen. Die Temperatur ist zum Schluss entsprechend zu steigern, nach 4 bis 6 Stunden ist der ganze Vorgang beendet und man befördert nun die Masse schnell in kaltes Wasser. Hierdurch wird gegebenenfalls als Verunreinigung noch vorhandenes Zinnsulfat (aus Zinnsulfid oder Zinnsilicat) vollends quantitativ zu Oxyd umgewandelt und die Metalloxyde bleiben zur Hauptsache ungelöst. Es ist nun alles Wolfram als Wolframat des Natriums in Lösung, neben geringen Mengen von Sulfaten der Fremdmetalle, Zinn höchstens nur in Spuren. Durch Elektrolyse lassen sich diese Fremdmetalle bis auf Eisen sämmtlich abscheiden und, mit den oxydischen Extractionsrückständen vereint, leicht gewinnen. — Die schliesslich das Wolfram als Natronsalz und das Eisen als Sulfat sowie Glaubersalz enthaltende Lösung wird durch Eindampfen stark concentrirt, vom ausgeschiedenen Glaubersalz befreit und mit mässig viel Salzsäure versetzt, das abgeschiedene Wolframsäurehydrat gesammelt und reducirend zu Metall verschmolzen; oder man schöpft nach Entfernung des Glaubersalzes die beim weiteren Eindampfen niederfallenden, hauptsächlich aus Natriumwolframat bestehenden Krystalle heraus und trägt sie in Königswasser ein, wodurch sich Wolframsäurehydrat abscheidet. — Es ist nicht unbedingt erforderlich, dem erwähnten reducirenden Schmelzen des mit Natriumbisulfat und Schwefelsäure erhaltenen Schmelzproductes ein oxydirendes Schmelzen folgen zu lassen, vielmehr kann man auch das reducirende Schmelzen bis zur vollständigen Reduction fortsetzen, d. h. bis alles Wolfram in Sulfosalz übergeführt ist und die Fremdmetalle als Sulfide vorhanden sind. Man laugt dann heiss aus, lässt erkalten und hat nun alles Wolfram als Sulfosalz in Lösung. Letzteres wird mit Säuren zersetzt, das ausgeschiedene Wolframsulfid zu Oxyd abgeröstet und das Oxyd zu metallischem Wolfram reducirt.

Das Nickelerzvorkommen an der sächsisch-böhmischen Grenze ist nach B. Neumann (Berghzg. 1904, 177) beachtenswerth. Bei Schluckenau gewonnener Magnetkies enthält z. B. 11,4 Proc. Nickel. Eine Durchschnittsprobe des aus dem „Segen Gottes-Schacht“ bei Aeusserstmittelbach (Sachsen) gewonnenen Erzes hatte folgende Zusammensetzung:

2,60	Proc.	Kupfer,
5,05	„	Nickel,
0,15	„	Kobalt,
50,30	„	Eisen,
0,17	„	Mangan,
35,63	„	Schwefel,
0,45	„	Kalk,
5,39	„	unlöslicher Rückstand.

Die Erze sind reicher als die kanadischen.

Nickelgewinnung aus neukaledonischen Erzen. Nach M. Glasser (Eng. Min. 77, 727) liefert Neukaledonien jährlich 130 000 t Nickelerze. In Westfalen, Glasgow oder Havre werden die Erze auf einen Nickelstein mit 45 Proc. Nickel, 40 Proc. Eisen und 15 Proc. Schwefel verschmolzen, das Eisen wird im Converter verschlackt und der Concentrationsstein zweimal todgeröstet. Das Oxyd wird in Retorten mit Kohle und Mehl zu Metall reducirt.

Elektrolytische Verarbeitung von Nickelstein. E. Günther (Metallurgie 1, 77) erhielt bei Verwendung eines Nickelsteins, welcher 75,9 Proc. Nickel und Kobalt und 23,9 Proc. Schwefel enthielt, durch anodische Auflösung schönes Nickel. Es wurde eine Stromdichte von 250 Amp./qm benutzt, die Elektrolyse fand in der Wärme statt. Als Elektrolyt diente Ni_2SO_4 , aber auch das Ammoniumdoppelsulfat und Chlorür gaben gute Resultate. Die anodische Stromausbeute betrug zuerst 92 Proc. und fiel später auf 80 Proc. Der Anodenrückstand bestand aus Schwefel zu 80 Proc. und unlöslich gebliebenem Schwefelmetall. Sein Gewicht beträgt ungefähr 28 Proc. von dem aufgebrauchten Anodenmaterial. Nach Extraction des elementaren Schwefels hatte der Anodenrückstand noch etwa 50 Proc. Nickel, 1 Proc. Eisen und 12 Proc. Kupfer. Rest Sulfidschwefel. Der Elektrolyt ist schwach sauer zu halten, er enthält etwa 0,03 bis 0,25 Schwefelsäure. Man muss während der Elektrolyse dem Bad Nickel zufügen, weil mehr niedergeschlagen als aufgelöst wird.

Elektrolytische Nickelgewinnung. J. Hess (Z. Elektr. 1904, 822) gibt eine Uebersicht der bekannten Verfahren und Vorschriften.

Nickelprobe. D. Clark (Eng. Min. 77, 1004) empfiehlt die Titration der ammoniakalischen Nickellösung mit Cyankalium. — A. Fairlie (das. 78, 5) verwendet das Verfahren auch für Neusilber, nach Fällung des Kupfers mit Ammoniumsulfocyanat.

Untersuchung von Handelsnickel. Nach A. Hollard (Bull. chim. 29, 1073) wird die Probe in Salpetersäure gelöst, mit Schwefelsäure abgedampft, mit Ammoniak versetzt und Nickel nebst Kupfer und Kobalt elektrolytisch gefällt.

Kupfer.

Kupfererzvorkommen in Südwestafrika. Nach J. Kuntz (Z. Geol. 1904, 199) hat Klein-Namapualand bauwürdige Kupfererzlager.

Probenehmen in metallurgischen Betrieben bespricht E. Juon (Z. angew. 1904, 1544). Einer Kupferhütte z. B. wurde das Erz von den 15 km weit entfernten Gruben in kleinen Waggonen zugeführt. Vor dem Einladen in die Waggonen nahm die Grubenverwaltung aus jedem Brandhaufen mehrere Proben; nach Eintreffen im Hüttenbahnhof nahm die Hüttenverwaltung ebenfalls Proben, und zwar von den Oberflächen eines jeden Waggonen. Ein Brandhaufen enthielt 5 bis 600 t Erz; ein kleiner Waggon enthielt etwa 6 bis 7 t; also wurde ein Brandhaufen in etwa 100 Waggonen verladen. Die Probe aus dem Waggon wurde mit der Schaufel stets von drei verschiedenen Stellen der Oberfläche genommen, und stellte somit diese Probe eine aus $3 \times 100 = 300$ verschiedensten Theilen des Inneren und Aeusseren eines Brandhaufens stammende Durchschnittsprobe dar. Beim Vergleich der Resultate der Gruben- und Hüttenproben ergaben sich ganz bedeutende Differenzen, wie sich herausstellte in Folge des Abreibens der reicheren Erztheilchen.

Die Erzprobenahme und die Zurichtung des Durchschnittsmusters für die chemische Analyse bespricht ausführlich F. Janda (Oesterr. Bergh. 1904, 547).

Verfahren zum Rösten gemischter Schwefelerze, insbesondere von kupferarmem Schwefelkies, bei welchem nur das Sulfat des zu lösenden Metalles gebildet, hingegen das der Begleitmetalle zersetzt wird, unter Verwendung geschlossener Kammern und von Erz ungleicher Korngrösse, von G. Rambaldini (D. R. P. Nr. 153 304), ist dadurch gekennzeichnet, dass inmitten der grobkörnigen Masse senkrechte Säulen aus pulverförmiger, zweckmässig angefeuchteter Masse und gegebenenfalls noch Luftkanäle angeordnet werden, zum Zwecke, die Heizgase das Röstgut möglichst gleichmässig durchstreichen zu lassen und an schwefliger Säure möglichst reiche Gase zu erzeugen. — Nach einer vorläufigen Zerkleinerung wird das Erz, z. B. kupferarmer Schwefelkies, in einem Walzwerk so zerkleinert, dass man eine möglichst grosse Menge körniger Masse erhält. Sodann wird diese sorgfältig gesiebt, um drei getrennte Theile zu erhalten: einen sehr feinen, einen körnigen und einen Rest, der zurückgebracht wird. Der feine Theil, der fast immer ungefähr $\frac{1}{3}$ der ganzen Masse darstellt, wird mit Wasser angefeuchtet, ohne indessen völlig durchtränkt zu werden. Unter

solchen Bedingungen kann er grob geknetet werden und die Form eines Gefässes, worin er ein wenig gepresst wird, annehmen und behalten, jedoch nicht in der Art, Briketts zu bilden. Das so vorbereitete Erz wird nun unmittelbar in den zum Rösten dienenden geschlossenen Ofen (Fig. 109 u. 110) gebracht. — Der Eintritt der Luft erfolgt durch eine

Reihe Kanäle *a*, die die
seitlichen Mauern des

Fig. 109.

Ofens an ihrem unteren
Theildurchschneiden, durch
einen Wasserverschluss ab-
schliessbar sind und mit
dem aus losen Ziegeln ge-
bildeten Doppelboden so in
Verbindung stehen, dass die
Luft in das Innere nach
allen Richtungen hin ein-
treten kann. Der Austritt
der Gase geschieht durch
die oberen Oeffnungen *b*, die
mittels seitlicher, in der
Zeichnung nicht dargestell-
ter Sammelrohre mit einem
Schornstein in Verbindung
stehen. Das Erz wird auf
dem kleinen Schienenweg *c*
herbeigeschafft und durch
die Trichter *d* geschüttet.
Nach dem Rösten wird es
durch die unteren Thüren *e*
herausgeschafft, die während
des Röstens geschlossen
bleiben. Das Beschicken
des Ofens wird damit be-
gonnen, dass man auf dem
Doppelboden eine Schicht

Fig. 110.

Reisigbündel und Holz legt, welche in dem ersten Zeitabschnitt als
Luftfilter wirkt und schliesslich das Rösten der unteren Schichten,
welche zu sehr der Abkühlung ausgesetzt sind, erleichtert. Diese Schicht
wird von einer Anzahl kleiner Luftkanäle *f* durchschnitten, die aus
Ziegeln geeigneter Grösse ohne Anwendung von Bindemitteln hergestellt
werden und dazu bestimmt sind, die Luft bis zur Feuerhöhe zu leiten.
Abwechselnd mit diesen kleinen Luftkanälen stellt man über der Grund-
schicht senkrecht viereckige Kästen *g* aus Eisenblech auf, die an beiden
Enden offen sind und an ihrem oberen Theil mit starken Eisengriffen
versehen sind. Nachdem die engen Kanäle *f* bis zur Höhe dieser Kästen
errichtet worden sind, lässt man durch die Trichter *d* das körnige Erz

einlaufen und füllt so mit der nöthigen Vorsicht alle freien Räume bis zu dieser Höhe. Darauf lässt man das feinere pulverförmige und angefeuchtete Erz in das Innere der Kästen fallen und presst es stark mit der Hand hinein. Ist die erste Schicht hergestellt, so macht man in gleicher Weise eine zweite, indem man die Kästen hochhebt, ohne sie indessen vollständig herauszuziehen, die engen Luftkanäle *f* fortsetzt und eine schwache Schicht Reisigbündel einlegt. In gleicher Weise ordnet man eine dritte, vierte u. s. w. Schicht an. Hat das Brennen einmal angefangen, so muss man den Gang des Feuers überwachen, indem man den Zug so regelt, dass die Temperatur im Innern 700° nicht überschreitet, weil sonst auch die gebildeten Kupfersulfate zersetzt werden.

Verfahren zur Behandlung von Schwefelerzen, Metallen u. s. w. mit Luft oder gasförmigen Stoffen in einem Flammofen von C. E. Mark (D. R. P. Nr. 150 076) ist dadurch gekennzeichnet, dass man das zu behandelnde Gut auf einem eine natürliche Porosität besitzenden Ofenbett ausbreitet und die Luft oder andere Gase von unten her durch den porösen Herd hindurchtreten lässt, während es gleichzeitig von oben erhitzt wird, zum Zwecke, durch die gleichzeitige Einwirkung von Hitze und Gasen die beabsichtigte Wirkung der Oxydation, Chlorirung u. s. w. in erhöhtem Maasse herbeizuführen.

Kupferverluste in Schlacken. Nach W. Heywood (Eng. Min. 77, 395) nimmt der Kupfergehalt der Schlacke mit steigendem Kupfergehalt des Steines zu. Kieselsäurereiche Schlacken sind kupferärmer als die basischen eisenreichen. Die Annahme, dass bei letzteren der Ofen schneller geht als bei sauren, ist falsch. Vortheilhaft war der Zusatz von Magnetkies.

Krystallisirte Schlacke. Nach W. Stahl (Berghzg. 1904) hatten wohlausgebildete Krystalle in den Schachtofenschlacken der Saigerhütte bei Hettstedt folgende Zusammensetzung:

SiO ₂	35,80	Proc.
Al ₂ O ₃	9,34	„
CaO	24,50	„
FeO	21,50	„
ZnO	4,00	„
MgO	2,74	„
NiO	0,19	„
Na ₂ O	1,36	„
K ₂ O	0,85	„
Cu ₂ , Ni und S . . .	0,43	„
Pb und As	Spuren	
	<hr/> 100,71	

Die englischen Kupferhütten in Swansea stehen nach H. F. Collins (Eng. Min. 77, 196) meist still, wesentlich in Folge der mangelhaften Einrichtung. Die Arbeitsmethoden sind rein empirische ohne jede Benutzung der Hilfsmittel, welche die heutige Wissenschaft bietet. Die Oberleitung der Betriebe haben nicht Hütteningenieure,

sondern Praktiker, d. h. Meister, die heute nach den Recepten ihrer Väter und Grossväter arbeiten. Dasselbe scharfe Urtheil fällt Collins über die Anlage und maschinelle Einrichtung der Hütten.

Abrösten geschwefelter Erze in der Birne. A. Savelsberg (D. R. P. Nr. 154 693) will der atmosphärischen Gebläseluft so viel gasförmige, indifferente Verbrennungsgase eines Brennstoffes beimischen, als nöthig ist, um ihre Wirksamkeit als Verbrennungsluft für den Schwefel des Erzes nach Bedürfniss einzuschränken.

Verfahren zur Gewinnung von Rohkupfer aus schwefelhaltigen Kupfererzen und Steinen, welche wenig oder gar keine Kieselsäure enthalten, durch oxydirendes Schmelzen ohne vorgängige Röstung. Nach G. Westinghouse (D. R. P. Nr. 153 820) leitet man durch die geschmolzene Masse Luft hindurch, bis die Masse teigig zu werden anfängt und ihre leichtflüssige Beschaffenheit verliert. Es ist im Allgemeinen zweckmässig, das Einblasen von Luft so lange fortzusetzen, bis der Schwefelgehalt der geschmolzenen Verbindung von Eisenoxyd und Schwefeleisen etwa 5 Proc. beträgt. Da Kupfer eine grössere Verwandtschaft zum Schwefel zeigt als Eisen, so wird hierbei der mit dem Kupfer verbundene Schwefel im Wesentlichen nicht angegriffen. Es werden also beim Ausgiessen der Masse aus dem zur Behandlung dienenden Gefäss zwei Körper erhalten, nämlich Schwefelkupfer und die leichtflüssige Verbindung von Eisenoxyd und Schwefeleisen. Wenn man das Verfahren weiter fortzusetzen und auch den im Kupfer enthaltenen Schwefel zu entfernen wünscht, so kann die flüssige Verbindung von Eisenoxyd und Schwefeleisen abgegossen werden. Da Schwefelkupfer sich in dieser Verbindung nicht auflöst und ein grösseres specifisches Gewicht als diese Verbindung besitzt, so setzt es sich in dem Gefäss zu Boden und kann leicht von der überstehenden Verbindung von Eisenoxyd und Schwefeleisen getrennt werden. Da man bei diesem Verfahren der Reinigung des Schwefelkupfers von Eisen und anderen Verunreinigungen den Schwefel nicht vollkommen wegzubrennen braucht, so kann man auch mit einer geringeren Menge Brennstoff arbeiten und erreicht ausser einer gründlicheren und schnelleren Reinigung auch eine Ersparniss an Betriebskosten, ohne dass dabei die Verwendung des verflüchtigten Schwefels beeinträchtigt wird. Das Verfahren bietet noch den Vortheil, dass die entstandene leichtflüssige, eisenoxysulfidhaltige Masse sich auch für gewisse metallurgische Zwecke als werthvolles Flussmittel erweist, so dass die Gesamtmenge des Schwefels Verwendung finden kann. — Um diese Eisenoxysulfidverbindungen zu bilden, ist es von Wichtigkeit, die Oxydation in Gegenwart eines stark basischen, seine Wirksamkeit während des ganzen Schmelzvorganges beibehaltenden und demgemäss keine Verbindung mit dem Einsatz selbst eingehenden Stoffes vorzunehmen. Zu diesem Zweck wird der Schmelzofen mit einem basischen Futter, beispielsweise Magnesia, Kalk o. dgl., die mit einem geeigneten Bindemittel angemacht werden, versehen. Die Gegenwart von Kieselsäure ist möglichst zu vermeiden, weil es bei Gegenwart saurer

Zuschläge, trotz sorgfältigster Regelung der Oxydation, nicht möglich ist, die gewünschte leichtflüssige Verbindung von Eisenoxyd und Schwefel zu bilden.

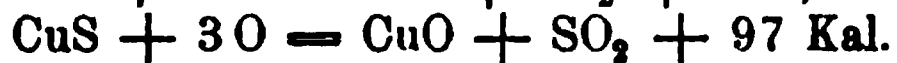
Kupfer-Bessemeranlagen beschreibt C. H. Glasser (Eng. Min. 77, 519).

Bessemern von Kupferstein. A. Gibb (Trans. Amer. Min. 1904) gibt folgende Uebersicht über die Entfernung von Arsen, Antimon und Wismuth in der Birne und im Flammofen:

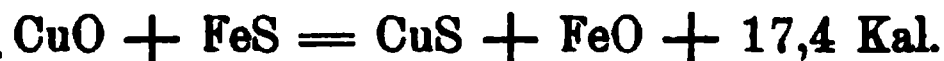
	Arsen		Antimon		Wismuth	
	Con- verter Proc.	Flamm- ofen Proc.	Con- verter Proc.	Flamm- ofen Proc.	Con- verter Proc.	Flamm- ofen Proc.
Im Kupfer . . .	16,0	34,0	27,0	30,0	4,0	7,0
In der Schlacke . .	11,0	54,2	23,0	54,0	1,0	7,6
Verflüchtigt . .	73,0	11,8	50,0	16,0	95,0	85,4
	84,0	66,0	73,0	70,0	96,0	93,0

Die Kupfergewinnung in der Bessemerbirne bespricht ausführlich P. Jannetats in den Mémoires de la soc. ing. civils; G. Kroupa (Oesterr. Bergh. 1904, 696) entnimmt der Abhandlung besonders den theoretischen Theil. Zunächst wird das Schwefeleisen des Steines unter Entwicklung von schwefliger Säure oxydirt und das entstandene Eisenoxydul verbindet sich mit der Kieselsäure zu einem Eisen-silicate. Wurde das Verblasen des Kupfersteines richtig geleitet, so verbleibt nach dem Abgiessen der eisenreichen Schlacken im Converter ein Concentrationsstein, white metal (Weissstein) genannt, zurück, der annähernd der Formel Cu_2S mit 79,8 Proc. Kupfer entspricht. In Folge grösserer Verwandtschaft des Kupfers zum Schwefel findet eine grössere Oxydation dieses Metalls so lange nicht statt, als Schwefeleisen vorhanden ist. Ein kleiner Theil des Kupfers oxydirt dennoch, und das gebildete Kuproxyd verbindet sich dann mit Kieselsäure und geht in die Schlacken über, wodurch deren Halt an Kupfer wesentlich erhöht wird. — Bezüglich der beim Bessemeren fallenden Schlacken müssen 2 Sorten unterschieden werden. Die ersten lassen sich leicht durch Abgiessen trennen, während die zweite Sorte wegen ihrer teigigen Beschaffenheit vom Bade durch Abziehen entfernt werden muss. Der weitaus grösste Theil der Bessemereschlacke entspricht der ersten Sorte, während von der zweiten nur rund 5 Proc. fallen. Die Zusammensetzung schwankt von 32,6 Proc. SiO_2 bei 69,54 Proc. FeO bis 36,80 Proc. SiO_2 bei 50,4 Proc. FeO . Der Kupferhalt der erschmolzenen Schlacken schwankt zwischen 0,7 bis 4,4 Proc.; die tiefere Grenze trifft wohl selten ein. Nach Peters beträgt auf der Parrot-Hütte in Butte (Montana) der Kupferhalt im Jahresdurchschnitte 1,16 Proc. und der Silberhalt 0,002 Proc. Die Converterschlacken sind ein vortheilhafter basischer Zuschlag beim Erzschnmelzen, weil sie sowohl in chemischer als auch in physikalischer Hinsicht das Schmelzen befördern. Der zu verblasende Stein hält aber ausser Cu, Fe und Schwefel auch noch andere Metalle, deren Qualität selbstver-

ständig von der Zusammensetzung der verschmolzenen Erze abhängt. Die gewöhnlichen Begleiter der erstgenannten Metalle im Steine sind: Arsen, Antimon, Wismuth, Zinn, Zink, Blei, Nickel, Kobalt, Silber und Gold. — Werden die bei den Reactionen entwickelten Wärmemengen (1 Kal. = 1000 cal. bez. auf 1 g) in die Reaktionsgleichungen eingesetzt, so erhält man:



Es ist selbstredend, dass diese Reactionen nur durch Pressung der Gebläseluft durch die geschmolzenen Sulfide entstehen können. Die Wärmemenge, welche durch die Bildung der Silicate entwickelt wird, wurde bis jetzt nicht gemessen. Eine Verschlackung des Kupfers ist so lange unmöglich, als noch ein Theil des Schwefeleisens in der Schmelzmasse vorhanden ist, weil das etwa gebildete Kupferoxyd wieder sofort durch das noch zurückgebliebene Schwefeleisen in Schwefelkupfer überführt wird:



Die Schlussreaction wird durch nachstehende Gleichung ausgedrückt:



Diese Reaction scheint aber nicht direct vor sich zu gehen; es kann angenommen werden, dass zunächst die bei dem englischen Process während des Röstschmelzens (rotissage, roasting) stattfindende Umsetzung eintritt, welche bekanntlich durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:



Die vorstehende Reaction ist somit endothermisch. Dies erklärt, warum bei der englischen Methode während des Röstschmelzens nach dem Rösten die Temperatur durch stärkeres Feuer erhöht werden muss. Im Converter aber, wo die Bildung des Oxydes des Kupfers beständig stattfindet, wird die Schmelzmasse fortwährend auf der erforderlichen Temperaturhöhe erhalten. — Diese Bildung des Kupferoxyduls erfolgt nach der folgenden Gleichung:



Multipliziert man diese Gleichung mit 2 und addirt sie dann zu der vorstehenden Gleichung, so erhält man:

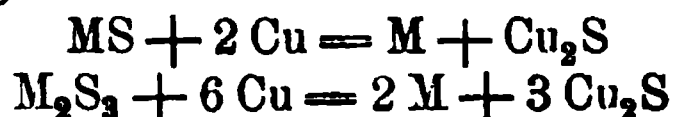


und nach Vereinfachung dieser Gleichung resultirt dann die früher angegebene Gleichung für die Schlussreaction in der Birne, nämlich:



Hier muss nochmals hervorgehoben werden, dass die Schmelzmasse auch durch die Bildung der Schlacken eine entsprechende Erhöhung der Wärme erleiden muss. Von den fremden Metallen, welche die Verunreinigung des Steines bilden, ist zu erwähnen, dass ein Theil durch Verflüchtigung weggeschafft wird. Das Arsenigsäureanhydrid und das Anti-

monoxyd werden verflüchtigt, wodurch die theilweise Wegschaffung der beiden Metalle erfolgt. Die Verflüchtigung der ersteren Verbindung geschieht bei 200°, während die zweite beim weiteren Erhitzen (an der Luft) unter Sauerstoffaufnahme in das Antimontetraoxyd überführt werden kann. Das Zink kann ebenfalls verflüchtigt werden, weil die Temperatur in der Birne über 1000° hoch ist. Dieses Metall entzündet sich bekanntlich schon bei niedrigerer Temperatur (etwa 500°) und verbrennt dabei zu Oxyd, welches theilweise mit den Rauchgasen abgeleitet wird. Die Temperatur im Converter ist aber so hoch, dass das Zink sogar verdampfen könnte (1200°). Ein Theil des im Steine enthaltenen Bleies entweicht gleichfalls nach seiner stattgefundenen Oxydation mit den Rauchgasen in die Flugstaubkammern. — Die Wegschaffung der fremden Metalle erfolgt zum Theil nach ihrer Oxydation und Verschlackung durch die Schlacken. Alle angeführten Metalle entwickeln beim Uebergange aus dem Zustande des Sulfids in jenen des Oxyds mehr Wärme als Kupfer, und es ist daher erklärlich, dass sich diese Metalle vor dem Kupfer oxydiren müssen und daher auch früher als letzteres Metall verschlackt werden. Die Verschlackung der Verunreinigungen ist aber in der ersten Operation keine vollkommene, da ein Theil davon im weissen Stein immer noch zu finden ist. Die Abscheidung dieses Theiles der fremden Metalle findet erst bei der weiteren Behandlung des Weisssteines, also in der 2. Operation statt, wobei der Grad derselben im bestimmten Verhältnisse zu der während dieser Operation gebildeten Menge des Kupfers steht. Dieses Kupfer wird nach dem früher mitgetheilten Gesetze von Berthelot die Sulfide aller jener Metalle zerlegen, welche kleinere Wärmemengen entwickeln:



Hieraus folgt, dass die Sulfide des Nickels, des Kobalts, des Bleies, des Silbers und des Antimons durch das Kupfer zerlegt werden und dass durch eine kleine Menge des Kupfers die Zersetzung einer verhältnissmässig grossen Menge derselben herbeigeführt werden kann. — Wie sich bei der Abscheidung die Metalle Zinn, Wismuth und Gold verhalten, lässt sich nicht sicher sagen. So viel ist aber gewiss, dass ein grosser Theil des Zinns verschlackt wird und der Rest zumeist in das ausgeschiedene Kupfer (Bottoms) übergeht. Das Verhältniss des in dieses Bodenkupfer übergegangenen Wismuths ist geringer, während das ganze Gold darin zu finden ist. Es ist somit die Wegschaffung der fremden Metalle auch auf diese Weise keine vollkommene, aber dessen ungeachtet ist die grosse Rolle, welche die Bottoms in dieser Hinsicht spielen, dennoch nicht zu verkennen. — Nach Versuchen von Gibb (J. 1895, 213) sollte die Ausscheidung des Kupfers zum Zwecke der Kupferbodenbildung (Waleser Process) 20 Proc. des totalen Kupfergehaltes nicht übersteigen, weil sonst nicht nur allein die Quantität, sondern in gewissen Fällen auch die Qualität des Best selected-Kupfers leiden würde. — Auf die folgenden Berechnungen der Temperatur beim Kupferbessern und

die ausführliche Abhandlung von Kroupa (Bergh. J. 1904, 85) sei verwiesen.

Verarbeitung Schwefel, Arsen und Antimon haltiger Kupfererze. Nach A. Torkar (Oesterr. Bergh. 1904, 175) findet die Bindung des Eisenoxyduls durch die beim Schmelzen erzeugte Schlacke statt, welche sodann den nöthigen Kieselsäureersatz an der Oberfläche des Bades in der Beschickung findet. Wiederholt wurde als bestimmt hingestellt, dass das Bessemern in basischer Zustellung ohne miteingeblasenen Quarzsand, jedoch bei Verwendung saurer Zuschläge nicht anwendbar sei. Unter jenen Umständen, unter welchen die Versuche bewerkstelligt worden sind, war auch ein günstiges Resultat nicht zu erwarten. Die Höhe des Steinbades über der Düse war zu gross; es konnten die sauren Zuschläge trotz des heftigen Wallens im Bade nicht vor die Form gelangen, was aber behufs Verschlackung des an derselben gebildeten Eisenoxyduls in statu nascendi unbedingt nöthig ist. Die Absicht wird aber erreicht, wenn über dem Steinbade eine starke Schlacken-decke gehalten und wenn der Presswind knapp unter ihr in den flüssigen Stein eingeleitet wird. Es entsteht ein starkes Wallen, Schlacke und Stein werden innig vermischt und gelangen so vor die Düse; die über dem Bade herrschende, der Weissglut nahekommende Hitze gewährt ein rasches Einschmelzen der continuirlich in kleinen Mengen zugeführten Beschickung, wobei die Metallsulfide des Bades die Reduction, die Schlacke die Verschlackung besorgen.

Pyritschmelzen. Nach W. E. Koch (Eng. Min. 77, 796 u. 1035; 78, 501) ist es sehr vortheilhaft, die Gebläseluft beim Pyritschmelzen auf etwa 200° vorzuwärmen. In einer Versuchsreihe ergaben sich bei Verwendung von auf 200° vorgewärmtem und kaltem Wind folgende Unterschiede:

	Warmwind	Kaltwind
Erzaufgabe in 24 Stunden . . .	40 t	36 t
Koksaufgabe in Proc. der Charge	7,25 bis 7,50	8,75 bis 9
„ „ „ des Erzes .	9	11,33 „ 13
Procente Erz in der Charge . .	82	77

Die normale Warmwindcharge besteht sonst aus 85 Proc. Erz, 4,5 Proc. Stein, 4,5 Proc. Schlacke und 6 Proc. Koks. Die Erze enthalten $\frac{1}{2}$ Proc. Kupfer, die Schlacke 45 Proc. SiO_2 , 37 Proc. FeO , 8 Proc. CaO , 8 Proc. Al_2O_3 . Windtemperatur war 200°, die Anreicherung 17:1.

Der Pyritschmelzprocess ist nach H. Lang (Eng. Min. 78, 461) durch die Bildung von Oxyden im Ofen ausgezeichnet. Es muss daher stets überschüssiger Sauerstoff zugegen sein.

Pyritschmelzen in Sulitelma, Norwegen, beschreibt E. Knudsen (Eng. Min. 77, 757). Die Birne ist mit Magnesiaziegeln ausgekleidet. In die noch rothwarne Birne wirft man etwa 40 k Koks, setzt, sobald dieser brennt, etwa 7,5 t Erz zu und bläst. Zuerst schmelzen die Sulfide, und erst nach $1\frac{1}{2}$ Std. sind die Schlackenbildner in der Hauptsache geschmolzen. Von diesem Zeitpunkte ab beginnt auch erst

die Anreicherung. Ein 6proc. Kupfererz braucht in der Regel $1\frac{1}{2}$ Std., um in einen 40proc. Kupferstein überzugehen, und 2 Std., um 60 bis 70proc. Stein zu geben. Mit Abstich und Birnenreinigung braucht eine Hitze 4 bis $4\frac{1}{2}$ Std. Das Sulitelma-Erz enthält 6 bis 8 Proc. Kupfer, 32 bis 34 Proc. Schwefel, 34 bis 36 Proc. Eisen, 2 bis 4,5 Proc. Thonerde und Spuren Kalk und Magnesia.

Pyritschmelzen bespricht ausführlich E. Peters (Eng. Min. 77, 959; 78, 10, 140 u. 219). Vortheilhaft ist die Verwendung von heissem Wind. Die bisher für den Kupferschmelzprocess wenig brauchbaren Erze mit 1 bis 2 Proc. Kupfer, 3 bis 4 Proc. Blei, mehreren Proc. Zinkblende und nur 10 bis 12 Proc. Schwefel sind für dieses Verfahren gut zu verwenden, da mit Warmwind Blei, Antimon und Arsen verflüchtigt werden, Zink verschlackt. Zur Anreicherung der Edelmetalle genügen 0,6 Proc. Kupfer, vorausgesetzt dass die Schlacke nicht zu eisenreich ist. Verschmilzt man z. B. Quarz mit wenig Freigold oder Telluriden und grobe Eisensulfide, so fehlt das Bindeglied zwischen Edelmetall und Ansammlungsmittel, die Schlacke wird edelmetallhaltig. Reines Gold, geschmolzen mit Eisensulfiden, wird von diesen nicht angegriffen, sondern findet sich in feine Kügelchen vertheilt durch die ganze Masse. Reines Eisensulfid ist also ein schlechtes Sammelmittel für reines Gold; Pearce fand, dass kleine Mengen von Wismuth und vielleicht auch Tellur eine vollständige Lösung des Goldes im Eisensteine bewirken, wahrscheinlich wirken Arsenide und Antimonide ebenso. Wenn also mit kupferfreiem Steine gute Resultate in Bezug auf die Ansammlung der Edelmetalle erzielt worden sind, so ist das auf eine der genannten Ursachen zurückzuführen. Beim Pyritschmelzen entsteht auch metallisches Eisen, aber nicht durch Reduction mit Koks, sondern durch Oxydation, namentlich bei starkem Winddrucke und kieselsäurereicher Schlacke. Dieses Eisen nimmt auch Gold auf, wird aber in nur geringer Menge im Stein gebildet. Die Entstehung der Eisensauen beim Pyritschmelzen durch Oxydation wird auf ähnliche Weise erklärt wie die Bildung des Kupfers beim Bessemern. Aus FeS_2 bildet sich FeS , aus diesem theilweise FeO , welches mit Kieselsäure verschlackt, theilweise mit FeS in folgender Weise reagirt: $\text{FeS} + 2 \text{FeO} = 3 \text{Fe} + \text{SO}_2$, und so Anlass zur Bildung von Eisen gibt. Auch mit viel Zink in der Beschickung ist ein guter Schmelzgang zu erzielen, wenn bei kräftiger Oxydation so viel Kieselsäure vorhanden ist, dass alles Zinkoxyd als Silicat gebunden wird, und zwar noch nach Bindung des Kalkes als Bisilicat und des Eisenoxydules als Singulosilicat.

Die Vortheile des Pyritschmelzens bestehen darin, dass bei schweren Pyriten keine Röstung nöthig ist, wodurch an Oefen, Kosten, Zeit und Metallverlust gespart wird. Weiter kann mehr Kieselsäure in der Beschickung sein und man spart an Koks. Bei dem Processe wird mehr Blei, Arsen und Antimon vertrieben, und Schwerspath schadet weniger als bei dem gewöhnlichen Schmelzen. Als Nachtheil macht sich dabei geltend, dass grössere Windpressung nöthig ist, dass mehr Gewandtheit

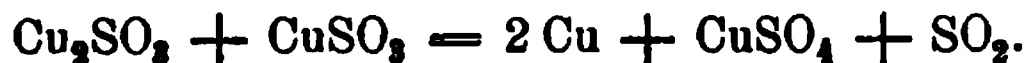
und Sorgfalt am Ofen erforderlich ist und der Stein meist noch einmal angereichert werden muss. Zink wirkt schädlicher als bei einer gerösteten Beschickung, die Schwefeldämpfe sind verloren. In der Mehrzahl der Fälle wird das Pyritschmelzen den Vorzug verdienen, die Kohlenersparniss spielt dabei eine bedeutende Rolle. Soll allerdings Schwefelsäure aus dem verbrennenden Schwefel gemacht werden, so wird der Fall zweifelhaft. Die nochmalige Anreicherung des Steines macht keine Schwierigkeiten, man kann in einer einzigen Operation von 6 auf 50 Proc. anreichern, wenn man Quarz und Wind in der richtigen Menge anwendet. Wo die Beschickung basisch oder wenigstens kieselsäurearm ist, muss viel tauber Quarz zugeschlagen werden. Wo Koks theuer ist, ebenso die Löhne und das Klima zu feucht für Haufenröstung, ist der Pyritprocess zweifellos von grossem ökonomischem Vorthelle. (Vgl. Chemzg. 1902, 244 u. 279.)

Eisensauen beim Pyritschmelzen. W. Myers und C. Reybold (Eng. Min. 78, 94) bestreiten, dass Eisensauen durch Oxydationswirkung entstehen; nur der Koks ist verantwortlich für die Saubildung. Bei stark silicirten Schlacken, zu deren Bildung hohe Temperatur nöthig ist, die durch grosse Koksmengen erreicht wird, ist die Saubildung unvermeidlich. Die Saubildung kann nur unterhalb der Winddüsen im Tiegel stattfinden, und zwar in der Masse von Schlacke und Stein durch Reaction zwischen Koks und Stein: $C + 2FeS = 2Fe + CS_2$.

Beim Pyritschmelzen geht nach G. F. Beardsley (Eng. Min. 77, 1036) Pyrit zunächst in Magnetkies, Fe_3S_4 über, welcher früher schmilzt als die aufgegebene Schlacke.

Zur Gewinnung von Kupfer im elektrischen Ofen erzeugt J. de Vanoy (Electricien 28, 146) zwischen dicken Kohlenstäben zwei Flammenbogen. In zwei Aufgabetrichtern wird das Gemenge von Erz und Flussmittel, das zur Verschlackung dient, gegeben. Die Schlacke fliesst in demselben Maasse wie die Schmelze steigt, durch ein Loch in einer Seitenwand ab. Etwa eine Stunde nach Anstellen des Bogens wird der Kupferstein abgestochen.

Verfahren zur Gewinnung von Kupfer aus den bei der Behandlung von oxydirten Kupfererzen mit einer Lösung von schwefliger Säure entstandenen Lösungen. Nach G. Gin (D. R. P. Nr. 154 235) wurde beobachtet, dass eine auf 180° erwärmte Lösung von schwefligsaurem Kupfer die schweflige Säure freigibt, während sich schwefelsaures Kupferoxyd und metallisches Kupfer bildet:



Die eine Hälfte des Kupfers wird also in metallischem Zustande und die andere Hälfte als schwefelsaures Kupferoxyd gewonnen. Wird geröstetes Kupfererz mit einer Lösung von schwefliger Säure ausgelaugt, so erhält man eine gesättigte Lösung von schwefligsaurem Kupferoxydul und schwefligsaurem Kupferoxyd, sowie eine gewisse Menge schweflig-

saures und schwefelsaures Eisenoxydul. Das schwefligsaure Eisenoxyd wandelt sich bei einem Ueberschuss von schwefliger Säure nach folgenden Gleichungen um:

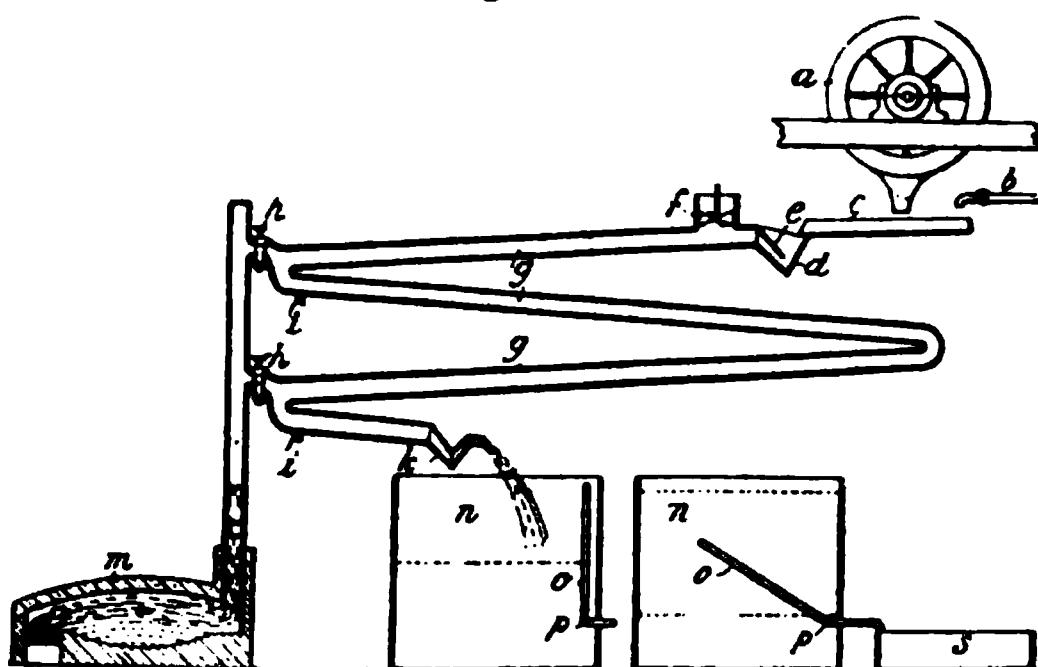


Die gesättigte Lösung der Kupfer- und Eisensalze wird in einen geschlossenen Kessel gedrückt, wo sie auf eine Temperatur von 180° erhitzt wird (was einem Drucke von ungefähr 10 k entspricht). Bei dieser Temperatur ist das schwefligsaure und schwefelsaure Eisenoxydul vollkommen unlöslich und schlägt sich nieder. Das schwefligsaure Kupfer wird gespalten und scheidet $\frac{2}{3}$ seines Kupfers in metallischem Zustande aus, während sich gleichzeitig schwefelsaures Kupferoxyd bildet. Die rückständige trübe Flüssigkeit wird unter ihrem eigenen Drucke in eine mit zwischen den Platten kreisendem Dampf geheizte Filterpresse gedrückt. Man erhält so eine Lösung von Kupfersulfat, welche cementirt oder auf krystallisirtes schwefelsaures Salz hin behandelt werden kann, und einen Niederschlag von metallischem Kupfer, schwefligsaurem und schwefelsaurem Eisenoxydul. Man wäscht diesen Niederschlag mit reinem Wasser, das sich mit schwefelsaurem Eisenoxydul anreichert, das man durch Krystallisation gewinnen kann. Das zurückbleibende schwefligsaure Salz wird alsdann an feuchter Luft oxydirt und gibt schwefelsaures Eisenoxydul, welches man von Neuem durch Waschen entfernt, und es bleibt schliesslich reines Kupfer übrig, welches geschmolzen und in Formen gegossen wird.

Auslaugen von Kupfererzen mit Schwefligsäure. Nach Gernet Copper (D. R. P. Nr. 151 658) werden die Kupferoxyde oder Kupfercarbonate in Form eines Breies durch eine geneigte Rinne hindurchgeführt, in welcher gasförmige schweflige Säure in einer zur Lösung des sich bildenden schwefligsauren Kupferoxyduls ausreichenden Menge dem Erz entgegenströmt. Hierdurch lässt sich das Auslaugen von Kupfererzen mittels schwefliger Säure ununterbrochen durchführen, ohne dass dabei der Erzbrei durch mechanische Mittel in Bewegung gehalten zu werden braucht. Nach diesem Verfahren lassen sich auch arme Kupfererze verarbeiten. — Soll ein sulfidisches Erz verarbeitet werden, so wird es zunächst in bekannter Weise in Oxyd übergeführt, wobei der abgetriebene Schwefel zur Darstellung der bei dem Verfahren benötigten schwefligen Säure verwendet wird. — Da die Löslichkeit von schwefligsaurem Kupferoxydul in Wasser, selbst wenn dieses freie schweflige Säure enthält, sehr gering ist, so ist zwar bei dem Verfahren eine bedeutende Wassermenge nöthig, doch kann diese immer von Neuem zur Lösung benutzt werden, nachdem das schwefligsaure Kupferoxydul auf irgend einem Wege ausgeschieden worden ist. Das fein gemahlene Erz fällt in einen Trog *c* (Fig. 111), in dem es mit etwa der fünf- bis zehnfachen Menge seines Gewichtes an Wasser, das aus dem Rohre *b* ausfließt, zusammentrifft und einen Brei bildet, der durch den Wasserverschluss *d e* in die Rinne *g* einfließt. Aus dem Ofen *m* wird die schweflige Säure unter Regelung vermittlels der Ventile *h* durch das

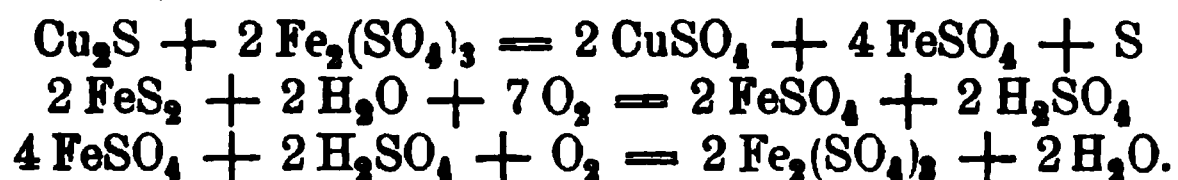
Windrad *f* dem Strome des Erzbreies entgegen abgesogen. An passenden Stellen kann die Rinne *g* mit Hähnen *i* versehen sein, aus denen Proben des Breies entnommen werden können. Nach Beendigung der Laugung fliesst der Erzbrei durch den Wasserverschluss *k* in die Absetzkästen *n*. Aus diesen wird die kupfersulfithaltige Lösung durch Abzugsrohre *o* abgehebert, um den Fällvorrichtungen zugeführt zu werden. Die dauernde Fortbewegung des Erzes

Fig. 111.



in der Rinne *g* verhindert, dass sich unlösliche Kalksalze an das gebildete schwefligsaure Salz oder an die Oxyde oder Carbonate des Erzes ansetzen.

Die Verarbeitung der kupferhaltigen Grubenwässer in Schmöllnitz beschreibt eingehend W. Buddes (Oesterr. Bergh. 1904, 13). Der Schmöllnitzer Schwefelkies enthält durchschnittlich 0,4 Proc. Kupfer. Dabei führen die leicht vitriolisirenden Kiese vom Liegendkiesstock durchschnittlich nur 0,25 Proc. Kupfer, während die harten unoxydirbaren sog. Engelbertikiese oft bis 1 Proc. Kupfer und darüber aufweisen. Das eigentliche lösende Mittel ist das Ferrisulfat, das gewissermaassen als Sauerstoffüberträger wirkt, indem es Schwefelkupfer unter Abscheidung von Schwefel auflöst. Das entstehende Ferrosulfat oxydirt sich dann wieder zu Ferrisulfat bei Gegenwart freier Schwefelsäure, die stets bei Oxydation von Schwefelkies entsteht. So können geringe Mengen Ferrisulfat allmählich grosse Kupfermengen in Lösung bringen, wenn sich nebenbei stets freie Säure durch Kiesoxydation bildet:



Die Fällungseinrichtung, die für 1000 bis 1200 cbm Cementwasser von 100 bis 150 g Cu im Cubikmeter eingerichtet ist, also für täglich 100 bis 180 k Kupfer, besteht aus einem Kiesbrenner, einem Generator und einem Fällthurm. Das durch Abrösten von Pyrit erzeugte Schwefeldioxyd wird mit einem Körtling'schen Injector angesaugt und durch glühenden Koks geblasen, wobei das SO_2 zu H_2S reducirt wird. Die schwefelwasserstoffhaltigen Generatorgase werden dann dem Fällthurm zugeleitet, in dem das Cementwasser fein vertheilt den Gasen entgegenrieselt, und wobei alles Kupfer als Schwefelkupfer ausgefällt

wird. Das Wasser mit dem suspendirten Schwefelkupfer fliesst dann zu drei grossen Setzkästen von je 100 cbm Inhalt, in denen sich das Schwefelkupfer zu Boden setzt. Der abgesetzte Kupfersulfidschlamm wird in Filterpressen verdichtet, getrocknet und abgeröstet. Das so sulfatisirend abgeröstete Product besteht aus durchschnittlich 55 Proc. Kupfersulfat, 30 Proc. Kupferoxyd, 2 Proc. Schwefelkupfer, 1 Proc. Eisenoxyd, 1 Proc. Thonerde und etwa 10 Proc. an Kupfersulfat gebundenem Wasser, das erst bei über 200° entweicht. Das Product geht an Kupfervitriolfabriken. Der Verlust durch suspendirt gebliebenes Schwefelkupfer schwankt in den abfliessenden Wässern von 0,5 bis 2 Proc. des Gesamtkupfers. Das kupfersulfidhaltige Cementwasser stand in der Regel 1 bis 1½ Stunden in den Kästen bis zum Ablassen des Wassers.

Zur Gewinnung von Kupfer werden nach W. Payne und J. H. Gillies (Eng. Min. 77, 362) die Erze sulfatisirend geröstet, dann mit Wasser ausgelaugt. Das zerkleinerte Erz wird mit der Mutterlauge, die von einer früheren Laugung nach dem Ausfällen des Kupfers zurückblieb, und etwas Pyrit versetzt und im Flammofen geröstet. Enthält das Erz mehr als 5 Proc. Schwefel, so wird es vor dem Zusatz der Lauge geröstet. Bei zu wenig Schwefel ist ein Zusatz von Pyrit erforderlich, um die nothwendige Hitze und die Bildung von Kupfersulfat zu erzielen.

Zum Lösen von Kupferkies soll man nach F. Thomas (Metallurgie 1904, 8) die oxydirende Röstung bei 450 bis 480° vornehmen, wobei das Kupfer im Wesentlichen als Sulfat erhalten wird. Einfache Oefen mit mechanischen Vorrichtungen zum Durchsetzen des Erzes und billiger Zerkleinerungsgrad genügen. Man laugt mit Ferri-sulfatlösung nach dem Gegenstromprincip so, dass die Lösung vorwiegend Kupfersulfat neben geringen Mengen Eisen enthält und gewinnt das Kupfer in Form von Vitriol oder Cement- oder Elektrolytkupfer je nach den örtlichen Verhältnissen.

Die Kupferextraction zu Rio Tinto beschreibt Ch. H. Jones (Eng. Min. 77, 644). Das zu verlaugende Kupfererz ist ein Pyrit mit höchstens 3 Proc. Kupfer. Es werden Haufen von Erz aufgeschichtet, welche durch Feuchtigkeit und Luft oxydiren und durch Aufgiessen von Wasser wird das Kupfersulfat gelöst. Als Kupferkies CuFeS_2 oxydirt sich das Kupfer nicht ohne Weiteres an der Luft, als CuS geht die Oxydation langsam, am besten eignet sich Kupferglanz Cu_2S , der den Kupfergehalt der Rio Tinto-Erze bildet. Bei der Oxydation gehen folgende Reactionen vor sich:

1. $\text{FeS}_2 + 7\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$
2. $2\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O} = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$
3. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cu}_2\text{S} = \text{CuSO}_4 + 2\text{FeSO}_4 + \text{CuS}$
4. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{CuS} + 3\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{CuSO}_4 + 2\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$.

Die Reaction 3 geht ziemlich schnell vor sich, d. h. in einigen Monaten, dagegen braucht die Reaction 4 ungefähr 2 Jahre, um 80 Proc.

der zurückbleibenden Kupferhälfte umzuwandeln. Man sucht für den Bau der Haufen einen geeigneten Platz, etwas ausgehöhlt, damit die Kupferlauge sich sammeln und ablaufen kann, bildet aus rohen Steinen ein Netzwerk von Kanälen von 30 cm Querschnitt und baut alle 15 m Schornsteine. Das Erz wird in Stücken von 5 bis 7 cm Grösse aufgeschüttet bis zur Höhe von 9 m. Ein solcher Haufen fasst rund 100 000 t Erz. Schon beim Bau wird Wasser aufgegossen, um vorhandenes Kupfersulfat auszulaugen; diese Feuchtigkeit befördert die Oxydation. Ist die Reaction im Gange, so steigt die Temperatur in den Schornsteinen auf 76 bis 82°, die Oberfläche der Haufen färbt sich braun durch Bildung von Ferrisalz. Keinesfalls darf der Haufen zu brennen anfangen. Schliesslich wird Wasser aufgegossen und das lösliche Kupfer ausgelaugt. Nach einem Jahre wird der Haufen umgesetzt. Ist das Kupfer bis auf 0,3 Proc. ausgelaugt, so wird der Haufen als ausgewaschen betrachtet und der Rückstand mit 49,5 Proc. Schwefel an Schwefelsäurefabriken verkauft. Der Erfolg hängt ganz von der Durchlüftung ab. Die ablaufende Kupferlauge mit einem Gehalte von Ferrisalzen läuft über frisches Mineral, das „Filterbett“, wodurch die Ferrisalze reducirt werden. Die Reduction verläuft nach Formel 3 und folgendermaassen:



Die Laugen, welche nun in die Fällgefässe eintreten, enthalten im Cubikmeter 4 k Kupfer, 1 k Eisen als Ferri-, 20 k als Ferrosalz, 10 k freie Schwefelsäure und 300 g Arsenik. Die abgehenden sauren Eisenlaugen werden mit Wasser wieder zur Auslaugung der Haufen verwendet, so dass sich das Eisen concentrirt. Die Kupferlauge läuft, 300 cbm in der Stunde, in den Fällgefässen über Roheisen, um das Kupfer niederschlagen. Jedes Fällgefäss ist 0,96 m lang, 1,65 m weit und 0,67 m tief, die ersten haben eine Neigung von 2:1000, die nachfolgenden von 11:1000, damit der Abfluss ein schnellerer ist und die freie Säure weniger Eisen auflösen kann. Die Bäder aus Holzbrettern sind in parallelen Reihen angeordnet und können einzeln ausgeschaltet werden. Die Abflusslauge enthält noch 15 bis 20 g Kupfer in 1 cbm, dessen Entfernung zu viel Kosten machen würde. Das niedergeschlagene Cementkupfer enthält 70 Proc. Kupfer; es wird wiederholt mit Wasser gewaschen und sortirt. Die 1. Sorte enthält 94 Proc. Kupfer und unter 0,3 Proc. Arsen, die 2. Sorte 92 Proc. Kupfer, 0,3 bis 0,75 Proc. Arsen, die 3. Sorte 50 Proc. Kupfer und 5 Proc. Arsen. Die beiden ersten Sorten gehen direct in den Handel, die dritte wird mit sauren Laugen zu Kugeln geformt und wandert in den Hochofen. (Vgl. Chemzg. 1904 Nr. 13.)

Verfahren zum Auslaugen von Metallen aus Erzen auf elektrolytischem Wege mittels einer als Elektrolyt dienenden Alkalisalzlösung zu gleichzeitiger Gewinnung von Metallsalzlösung im Anodenraum und von Alkalilauge in dem durch ein Flüssigkeitsdiaphragma abgeschlossenen Kathodenraum, wobei das Erz behufs

Erreichung eines ununterbrochenen Betriebes über unlösliche Anodenträger hinweg bewegt wird, von Ganz & Cp. (D. R. P. Nr. 149 514), ist dadurch gekennzeichnet, dass die unlöslichen Anodenträger behufs Erwärmung der Anodenflüssigkeit und Steigerung der lösenden Wirkung der Anionen beheizt werden. Bei sulfidischen Erzen ist ein vorheriges Rösten der Erze nothwendig. Sollte die durch einmalige Behandlung gewonnene Metallsalzlösung noch nicht die nothwendige Concentration besitzen, dann kann sie von Neuem, und zwar entweder rein oder mit Alkalisalzlösung gemischt in den Anodenraum zurückgebracht werden. Desgleichen kann das Erz, falls dasselbe durch einmalige Behandlung nicht vollkommen ausgelaugt worden wäre, ebenfalls einer neuerlichen Behandlung unterzogen werden. Behufs weiterer Steigerung der lösenden Wirkung der an der geheizten Anode entwickelten Säureradiale kann gegebenenfalls auch das Erz warm in den Anodenraum eingeführt werden. Besonders, wenn geröstetes Erz verarbeitet wird, ist es zweckmässig, dasselbe nach Abkühlung unter 100° in den Anodenraum zu bringen. Es ist ferner vortheilhaft, den in den Anodenraum einzuführenden Elektrolyten ebenfalls vorzuwärmen. Wünscht man die Metallsalzlösung gleichfalls in dem geeigneten Apparat weiter aufzuarbeiten, so wird dieselbe als Elektrolyt verwendet, wobei das Metall, z. B. Kupfer, im Kathodenraume ausgeschieden, während das Säureradical im Anodenraume zum Aufschliessen von Erz benutzt wird.

Vorrichtung zum ununterbrochenen Hindurchführen von Erzen durch einen Elektrolysirbehälter, dessen Anodenraum von dem Kathodenraum durch ein Diaphragma getrennt ist, von Ganz & Cp. (D. R. P. Nr. 151 363), ist dadurch gekennzeichnet, dass für den Eintrag der Erze u. s. w. und für den Austrag der ausgelaugten Rückstände umlaufende Schaufelräder o. dgl. angeordnet sind, deren Umdrehungsgeschwindigkeit dem Metallgehalt des Gutes entsprechend so bemessen wird, dass einerseits Ein- und Austrag sich ausgleichen und andererseits das Gut mit einer Geschwindigkeit über die unlösliche Anode hinweggeführt wird, welche eine möglichst vollständige Auslaugung ermöglicht. — In einer Wanne *S* (Fig. 112), an deren Boden sich die Schlammförderung *K* anschliesst, ist die unlösliche, mittels Heizkörpers *g* heizbare und schräg oder auch senkrecht angeordnete Anode *a* untergebracht. *c* ist der Anodenraum, der durch den mit der Regelungsvorrichtung *i* versehenen Trichter *h* mit dem auszulaugenden Gut gespeist wird. Die Kathode *b* aus Eisen taucht in die Kathodenflüssigkeit *d*. *e* ist ein doppelwandiges Diaphragma, dessen Hohlraum *f* mit einer geeigneten Salzlösung gefüllt ist, welche das eigentliche Diaphragma bildet. Die Diaphragmenwände *e* können durch ein oder mehrere doppelwandige oder durch zwei oder mehrere ineinander gestellte einfache Gefässe gebildet werden. Die Schaufelräder *j* dienen zur Entfernung des zersetzten Rückstandes und der gebildeten Metallsalzlösung aus dem Anodenraum und zur Ueberführung derselben in den Schlammkanal, aus welchem dieselben mittels der Bandbürsten *l* ent-

fernt und in die Filtrir- oder Klärgefäße *v* geleitet werden. *t* und *u* sind die Leitrollen der Bandbürsten. — Das mit einem Hahn versehene Rohr *o* dient zum Füllen des Kathodenraumes mit frischem Elektrolyt,

Fig. 112.

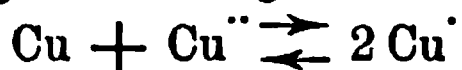
während das bis an den Boden des Kathodenraumes reichende, mit einem Hahn versehene Rohr *p* zur Ableitung der Lauge dient. Durch das mit einem Hahn versehene Rohr *q* wird die Diaphragmaflüssigkeit zugeführt und durch das ebenfalls mit Hahn versehene Rohr *r* die verunreinigte Lösung und der Niederschlag zeitweilig entfernt. Das Erz gleitet an der Anode mit regelbarer Geschwindigkeit abwärts und wird ununterbrochen in regelbaren Mengen zugeführt.

Die anodische Zerstäubung des Kupfers bespricht Franz Fischer (Z. Elektr. 1904, 421). Mit zunehmender Stromdichte tritt an der Kupferanode in Schwefelsäure ein durch abgeschiedenes festes Salz verursachter Uebergangswiderstand auf, sobald die Bildungsgeschwindigkeit des Salzes grösser wird als seine Auflösungsgeschwindigkeit. Bei constanter Stromstärke steigt in Folge dieser Verkrustung die Stromdichte und der Spannungsverbrauch. So lange die Anode sich nicht erhitzt, entsteht neben Cuprisulfat auch Sauerstoff. Erhitzt sich die Anode, so werden neben Cuprisulfat wachsende Mengen Cuprosulfat erzeugt, die Sauerstoffentwicklung verschwindet. Steigt

die Temperatur in den Schichtporen bis zum Siedepunkt des Elektrolyten, dann zerstäubt die Anode unter singendem Geräusch zu Wolken feinsten Kupferstaubs. Der Wasserdampf zerbläst nämlich das am Kupfer entstandene und entsprechend zusammengesetzte Gemenge von Cupri- und Cuprosulfat in den übrigen kalten Elektrolyten, wo nach neuen Gleichgewichtsbedingungen in der Hitze entstandenes Cuprosulfat zu Kupferstaub und Cuprisulfat zerfällt. Die Menge des Kupferstaubes, bezogen auf die gleichzeitig entstehende Menge Cuprisulfat, wächst mit der Concentration der Schwefelsäure, d. h. mit der dem Siedepunkt gleichen Schichttemperatur. Aus der Mehrabnahme der Anode ergab sich, dass bis gegen 50 Proc. des Anodenkupfers primär als Cuprosulfat in Lösung gehen können.

Die Dissociation des Kupfersulfats und die Zersetzung der Kupferanoden bespricht D. Tommasi (Elektrochem. 1904, 56).

Die Elektrolyse von Kupfersulfatlösungen untersuchten F. Förster und G. Coffetti (Z. Elektr. 1904, 737). Danach gibt die Betrachtung des Gleichgewichtes



und der daraus zu folgernden Potentialverhältnisse die Theorie des gesamten elektrochemischen Verhaltens der Kupfersulfatlösungen an Kathode und Kupferanode in allen Einzelheiten.

Zur elektolytischen Kupferraffinierung empfiehlt A. Bainville (Electricien 1904, 65) bedeckte Kufen, in welchen der Elektrolyt auf 70° erwärmt wird und eine Stromdichte von 3,5 Amp. auf 1 qd.

Die Entfernung des Arsens bei der elektolytischen Kupferraffination gelingt nach W. Wickes (Transact. 1904), wenn die Badspannung nicht zu hoch ist.

Elektrolytische Kupferraffinierung bespricht W. Bancroft nach Versuchen von Schwab und Baum (Z. Elektr. 1904, 16). Die Stromausbeute fällt ab über 70°, aber wenig, und beträgt im Allgemeinen 100 Proc. Bei 90° und hoher Stromdichte (4 Amp./qd) geht sie auf 98 Proc., mit 1 Amp./qd auf 90 Proc. Zwischen 50 und 70° beträgt sie zuweilen über 106 Proc., was auf Bildung von Cuproionen hindeutet. Schliesslich wird folgende Kostenrechnung aufgestellt: siehe Tabelle S. 229.

Elektricitätsverluste bei der Kupferraffination. Nach C. Hutchinson (Elektr. Ind. 1904, 13) ergaben im Winter 1897 in Anaconda ausgeführte Messungen für ein „System“ mit 200 hintereinandergeschalteten Bottichen bei einer Stromstärke von 3800 Amp. und einer Maschinenspannung von 67 Volt folgende Verluste:

1. In den Leitungen von der Maschine bis zur Schaltbrettabzweigung	0,31 Volt = 0,46 Proc.
2. vom Schaltbrett bis zu den Hauptschienen der Bottiche	2,00 „ = 3,00 „
3. in den Hauptschienen der Bottiche	6,00 „ = 9,00 „
4. in allen Contacts	7,36 „ = 11,00 „
zusammen	15,67 Volt = 23,50 Proc.

Amp./qd	Temperatur	Kosten für die Raffination von 2684 k Kupfer					
		Kilowattstunden zur Fällung	Kosten der Fällung in Mark	Kilowattstunden für die Erwärmung	Kosten für die Erwärmung in Mark	Zinsen auf Kupfer Mark	Gesamtkosten
1	20	390	5,02	—	—	12,50	17,50
1	50	196	2,52	793	10,18	12,50	22,65
1	70	153	1,97	1550	20,00	12,50	32,50
1	90	134	1,72	2360	30,26	12,50	42,75
2	20	608	7,81	—	—	6,25	14,05
2	50	362	4,66	396	5,08	6,25	11,35
2	70	274	3,53	775	10,00	6,25	16,25
2	90	233	2,98	1180	15,10	6,25	21,35
3	20	795	10,20	—	—	4,16	14,35
3	50	519	6,67	264	3,40	4,16	10,80
3	70	400	5,12	517	6,63	4,16	10,80
3	90	341	4,37	787	10,07	4,16	14,25
4	20	1000	12,84	—	—	3,10	15,95
4	50	647	8,31	198	2,56	3,10	11,40
4	70	519	6,67	388	5,00	3,10	9,80
4	90	433	5,58	590	7,56	3,10	10,65

Daher beträgt die elektrische Nutzwirkung 76,5 Proc. und entfallen vom Gesamtverlust auf 1. 2,0, auf 2. 12,8, auf 3. 38,4 und auf 4. 46,8 Proc. Bei 4000 Amp. wären auf ein Gefäss 0,0385 Volt Contactverluste gekommen. Die Badspannung ist von 0,293 Volt i. J. 1897 jetzt auf 0,23 Volt heruntersgesetzt worden, wahrscheinlich durch grössere Annäherung der Platten und durch Aenderungen der Elektrolyten. Die Energieverluste i. J. 1897 bedeuten bei einem Preise von 157 Doll. für ein Kilowattjahr und bei sechs Systemen mit 30 000 t Jahresproduction eine Ausgabe für verlorene Energie von 1,88 Doll. für 1 t, d. h. eine Summe, die nahezu gleich den Zinsen des gesamten in der Raffinerie liegenden Kapitals ist. Die Erhöhung der Verluste um 35 Proc. bedeutet eine Vermehrung der Kosten um etwa 10 000 Doll. im Jahre. Gearbeitet wurde nach dem Multipelsystem. Ein Vergleich mit dem Seriensystem ergibt:

	Systeme	
	Multipel	Serien
1. Maschinengrösse auf 1 t tägliches Ausbringen	15,8	9,0 Kw.
2. Bodenfläche für 1 t tägliches Ausbringen	83,0	37,5 qm
3. Kupfer durch 1 Kilowatt-Stunde	3,3	4,3 k
4. Zeit, die das Kupfer in den Bottichen blieb	30	15 Tage

Behandlung von Kupferlegierungen nach Ajax Metal Comp. (D. R. P. Nr. 150 446). Um ein Metall aus einer Legierung entfernen und es durch ein anderes zu ersetzen, muss die Legierung mit einem Flussmittel und einem Oxyd, Sulfid oder Chlorid eines Metalles eingeschmolzen werden, das im Verhältniss zu dem auszuscheidenden Metall elektronegativer ist, d. i. dessen Bildungswärme geringer ist als die

des Oxydes u. s. w. des Metalles, das entfernt werden soll. Wenn man eine genügende Menge der elektronegativen Metallverbindung verwendet, um die Werthigkeit des höchsten elektropositiven Metalles oder der Metalle der Legirung zu binden, ist es möglich, ein oder mehrere Metalle nach Wunsch zu entfernen. Hierzu wird noch bemerkt, dass es bekannt ist, aus Blicksilber durch Einrühren von schwefelsaurem Silberoxyd in das Metallbad Blei und Wismuth abzuscheiden. Blei und Wismuth tauschen sich hierbei gegen das Silber in dem Sulfat aus und gehen in die Schlacke. Das Verfahren bildet also nur eine Uebertragung der Arbeitsweise auf die Verarbeitung von Messingabfällen u. dgl.

Kupferarsenlegirungen. Nach A. Hiorns (Eng. Min. 77, 714) hat die Legirung mit 19,2 Proc. Arsen den niedrigsten Schmelzpunkt, nämlich bei 685°.

Einfluss von Verunreinigungen auf Handelskupfer. E. A. Lewis (Eng. Min. 1904, 285) untersuchte zunächst den Einfluss auf die Mikrostruktur des Kupfers (vgl. Oesterr. Bergh. 1904, 238). Ferner wurde in einem Graphittiegel reines Elektrolytkupfer unter einer dicken Holzkohlenschicht eingeschmolzen, worauf dann die fremden Stoffe in das Metallbad eingetragen und eingerührt wurden. Der Tiegelinhalt wurde dann in Probestücke von etwa 3 k Gewicht ausgegossen, welche schliesslich zur Feststellung der Walzeigenschaften (Zähigkeit und Dehnbarkeit) im rothglühenden Zustande dem Walzen unterworfen wurden: siehe Tabelle S. 231.

Darnach besitzt Arsen die Eigenschaft, den nachtheiligen Einfluss des Wismuths und des Bleies bis zu einem gewissen Grade aufzuheben, während Zinn, Mangan und Aluminium den ungünstigen Einfluss der Verunreinigung nur noch erhöhen. — Ein gutes Raffinadkupfer sollte 99,6 Proc. Kupfer halten und von den Verunreinigungen sollten nicht mehr als 0,1 Proc. Blei oder Arsen, 0,05 Proc. Antimon, 0,005 Proc. Wismuth anwesend sein. Von freiem Sauerstoff sollte, entsprechend der Menge des Bleies u. s. w., 0,1 bis 0,2 Proc. vorhanden sein; je mehr Verunreinigungen anwesend sind, desto mehr Sauerstoff ist zur Bildung des Kupferoxyduls nöthig, damit die hinreichende Menge der eutektischen Legirung des Kupferoxyduls und des Kupfers entstehe, die die Verunreinigungen in Lösung halten und sie so unschädlich machen würde. Die richtige Menge des Kupferoxyduls lässt sich aber nur durch Erfahrung bestimmen. — Arsenhaltiges Kupfer wird für Kesselröhren und Boxplatten verwendet, wozu es aus folgenden Gründen am besten geeignet ist. Es erhöht die absolute Festigkeit des Kupfers, und zwar sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch bei 250°. Das vorhandene Kupferarseniat macht kleine Mengen von Blei und Wismuth ungefährlich, indem es diese Metalle in der Lösung, also nicht im freien Zustande, hält. Es ist härter und zäher als gewöhnliches Kupfer. Die erforderliche Arsenmenge hängt von der Menge der eventuellen Verunreinigungen ab. Wird diese Kupfersorte aus Elektrolytkupfer dargestellt, so genügt ein Arsengehalt von 0,25 Proc.; bei einem Bleigehalte von 0,1 bis 0,2 Proc. muss

Post-Nr.	Zugesetzte Substanz (in Procenten)	Walzprobe	Biegeprobe (ausgeglüht)
1	0,1 Pb	Ergab Kantenrisse	Lässt sich ziemlich gut biegen, aber längs des Buges entstehen Risse.
2	0,1 Bi	Ergab sehr grosse Kantenrisse	Lässt sich nicht biegen und bricht kurz ab.
3	0,1 Sb	Ergab Kantenrisse	Lässt sich ziemlich gut biegen, aber längs des Buges entstehen Risse.
4	0,1 Zn	Ergab Kantenrisse	Lässt sich nur schwach biegen.
5	0,1 S	Ergab grosse Kantenrisse	Ist schlecht biegsam.
6	0,6 As und 0,1 Pb	Ergab geringe Kantenrisse	Lässt sich gut biegen ohne Risse.
7	0,6 As und 0,1 Bi	Ergab Kantenrisse, aber nicht so weitgehend als ohne Arsen	Lässt sich ziemlich gut biegen.
8	0,6 As und 0,05 Bi	Ohne Anstand	Lässt sich gut biegen.
9	0,6 As und 0,1 Sb	Ergab Kantenrisse	Lässt sich gut biegen.
10	0,6 As und 0,1 Zn	Ohne Anstand	Mässig biegsam.
11	0,6 As und 0,1 S	Ohne Anstand	Mässig biegsam.
12	0,5 Sn und 0,05 Bi	Unbrauchbar	—
13	0,5 Sn und 0,1 Pb	Unbrauchbar	—
14	0,5 Mn und 0,05 Bi	Unbrauchbar	—
15	0,5 Mn und 0,1 Pb	Ziemlich ungünstig	—
16	0,5 Mn und 0,1 S	Ohne Anstand	Lässt sich gut biegen.
17	0,5 Al und 0,05 Bi	Unbrauchbar	—
18	0,5 Al und 0,1 Pb	Unbrauchbar	—
19	0,5 Al und 0,1 S	Ohne Anstand	Lässt sich gut biegen.

das Kupfer zumindest 0,6 Proc. Arsen enthalten. Zur Vermeidung der Risse ist es erfahrungsmässig nothwendig, dass im Kupfer dreimal soviel Arsen als Blei und Wismuth anwesend ist. Einem Kupfer mit 0,75 Proc. Arsen ist 0,03 Proc. Wismuth ungefährlich. Die Menge des freien Sauerstoffes soll im arsenhaltigen Kupfer 0,1 Proc. nicht übersteigen. — Phosphorhaltiges Kupfer kann nur aus dem besten Kupfer hergestellt werden, das einen Gehalt von 99,7 bis 99,8 Proc. haben sollte. Diese Kupfersorte ist härter als gewöhnliches Kupfer und sie sollte 0,05 bis 0,1 Proc.

Phosphor und nicht mehr als 0,04 Proc. freien Sauerstoff enthalten. — Kupfer mit 2 bis 3 Proc. Nickel oder Mangan. Dieses Kupfer ist härter als gewöhnliches Kupfer und besitzt eine grössere absolute Festigkeit. Diese zur Fabrikation von Röhren dienende Kupfersorte sollte nur aus Elektrolytkupfer oder einem anderen hochgradigen Kupfer dargestellt werden; wird hierzu nur gewöhnliches Kupfer verwendet, so kommen oft an den Röhren nach dem Glühen nicht unbedeutende Risse vor. In dem nickel- oder manganhaltigen Kupfer sollten nur Spuren von Blei und Antimon vorkommen.

Die Leitfähigkeit des Kupfers ist nach L. Addicks (Oesterr. Elektrotechn. 1904, 128) umgekehrt proportional dem Arsen- und Antimongehalte, und es entspricht einer Beimischung von 1 Proc. dieser Elemente eine Verringerung der Leitfähigkeit um 5 Proc. Ebenso schädlich ist die Einwirkung von Kupferoxydul. Einen viel geringeren Einfluss hat die physikalische Beschaffenheit.

Die Untersuchung gerösteter Kupfererze beschreibt J. Walker (Eng. Min. 77, 922).

Mansfelder Kupferschiefer bauende Gesellschaft. Im Jahre 1903 hat die Förderung an Minern (Kupferschiefer) 686 838,29 t betragen. Die Selbstkosten für die Tonne beliefen sich auf 28,09 Mk. Auf den vier Rohhüttenwerken (Krug-, Koch-, Eckardt- und Kupferkammerhütte) wurden insgesamt 685 880 t Schiefer- und Dachberge verschmolzen. Beim Spüren des Rohsteins sind 474,6 t Sanderze zugeschlagen worden, so dass das gesammte Schmelzquantum aus eigenen Minern 686 354,6 t betragen hat. Die gesammte Rohsteinproduction hat 48 257,13 t betragen. Die Rohsteinproduction für 1 t Minern stellte sich auf 70,36 t. Das Metallausbringen im Rohstein für 1 t Minern der Förderung betrug im Gesamtdurchschnitt 28,19 k Kupfer und 0,156 k Silber. Der durchschnittliche Silbergehalt für 100 k Kupfer stellte sich auf 0,553 k. Die Gesamtproduction an Kupfer aller Art hat 19 258,312 t betragen, davon 17 266,509 t Mansfelder Raffinad, 1883,000 t Elektrolytkupfer und 108,803 t Raffinad aus fremden Producten. Bei der elektrolytischen Raffination von silberhaltigem Anodenkupfer wurden ausserdem 13801 k Anodenrückstände mit 5602,268 k Silber, 3,752 k Gold und 1721 k Kupfer gewonnen. In der Entsilberungsanstalt wurden insgesamt 97 358,475 k Feinsilber ausgebracht. Das Ausbringen aus 1 t Spürstein an Feinsilber beträgt 4,007 k. — Auf den beiden Röstanstalten der Eckardt- und Kupferkammerhütte wurden aus 7784 t Kammer-säure von 50° B. 6950 t Schwefelsäure von 55° B., sowie aus 314 t Kammer-säure von 50° B. 250 t Schwefelsäure von 60° B. und ferner aus 3904 t Kammer-säure von 50° B. in Faure-Kessler'schen Schalenapparaten 2440 t Schwefel-säure von 66° B. dargestellt. Die Production beider Anstalten an Kammersäure von 50° B. hat 20785 t betragen. — Die Fabrikation der Rohhütten von Schlackensteinen aller Art hat betragen: An getemperten und gewöhnlichen Bauschlacken 211 627 Stück, an getemperten Pflasterschlackensteinen 13 694 281 Stück, an getemperten Platten 2013 191 Stück, an getemperten Bordsteinen 55 488 Stück und an getemperten Chaussierungsschlacken 10 063,95 cbm. — Der durchschnittliche Verkaufspreis für das Mansfelder Raffinadkupfer stellte sich auf 122,81 Mk. für 100 k, jener des Elektrolytkupfers auf 120,40 Mk. Verkauft wurden an Kupfer und Silber: 17 486,5 t raffiniertes Kupfer im Werthe von 21 484 511 Mk., 1447,5 t Elektrolytkupfer für 1 742 814 Mk und 97 349,348 k Feinsilber im Werthe von 7 140 111 Mk.

Von der dargestellten Schwefelsäure von 50, 55, 60 und 66° B. wurden insgesamt 16 241 t im Werthe von 428 607,7 Mk. abgesetzt. Der durchschnittliche Verkaufspreis der Schwefelsäure hat 2,64 Mk. für 100 k betragen.

Gold.

Die Edelmetallgewinnung am Oberrhein in früherer Zeit bespricht B. Neumann (Z. angew. 1904, 1010). Der Rhein erhält das Gold durch die Aar.

Goldwäscherei in der Donau wird nur noch zwischen Linz und Gran betrieben; es wird nur noch sehr wenig Gold erhalten (Berghzg. 1904, 505).

Vorkommen und die Gewinnung des Goldes in Falun beschreibt Th. Witt (Tekn. Tids. 1903, 63).

Gold in der finnländischen Lappmark. Beachtenswerth ist das Vorkommen von Alluvialgold am Ivalo; 1870 bis 1882 wurden hier 234 k Gold ausgewaschen (Oesterr. Bergh. 1904, 50).

Der Goldbergbau Nagyag wird von J. Steinhausz (Oesterr. Bergh. 1904, 171) beschrieben. Seit Beginn des Bergbaues 1747 bis zum Schlusse des Jahres 1902 lieferte der Nagyager Bergbau: Göldisch-Silber 46 334 k und Kupfer 12 558 k.

Die Goldfelder der Flüsse Gorbitza und Scheltuga in Transbaikalien beschreibt A. F. Stahl (Chemzg. 1904, 13).

Die Goldlagerstätten von Buchara und Turkestan im asiatischen Russland beschreibt W. Dill (Oesterr. Bergh. 1904, 32).

Der Cripple Creek-Golddistrikt wird von W. A. Liebenam (Berghzg. 1904, 2 u. 118) beschrieben. Die Erze bestehen aus Phonolit, Andesitbreccie oder Granit und haben daher eine diesen Gesteinen ähnliche Zusammensetzung mit Ausnahme eines vermehrten Quarzgehaltes. Folgende Analyse mag ein Beispiel bieten:

Al ₂ O ₃	29,94	Proc.
SiO ₂	63,13	„
CaO	0,70	„
Fe ₂ O ₃	3,66	„
FeS	2,64	„
MgO	Spur	
Mn ₂ O ₃	0,20	„
S	0,96	„

Mechanische Röstöfen werden viel angewendet. Das Gold wird durch Chlorination oder Cyanidverfahren erhalten.

Der Goldbergbau in der Kolonie Victoria, Australien, geht zurück (Oesterr. Bergh. 1904, 165).

Die Goldfelder des östlichen Nicaragua werden beschrieben (Berghzg. 1904, 245). — Der goldhaltige Eisensand von Neu-Seeland wird von A. McKay (Berghzg. 1904, 537) besprochen.

Untersuchung und Werthberechnung von Goldbergwerken bespricht ausführlich S. Michaelis (Oesterr. Bergh. 1904, 375).

Goldbaggerung beschreibt sehr ausführlich S. Michaelis (Berghzg. 1904, 393).

Amalgamation am Rand. Nach J. Roskelley (Eng. Min. 77, 841) wird hier die innenseitige Amalgamation selten angewandt; man gibt etwas Quecksilber in den Pochtrog. Empfohlen wird die Versilberung der Platten. Die blank gescheuerte Platte wird mit Cyanidlösung gewaschen, Quecksilber aufgestreut und eingerieben; auf eine 16 Fuss-Platte kommen 480 g Quecksilber, nachher noch 180 g Goldamalgam. Ohne diese Auflage von Goldamalgam amalgamirt die Platte in den ersten 24 Stunden nur $\frac{2}{3}$ von dem, was sie sollte.

Verfahren zur Gewinnung von Edelmetallen aus in einem Lösungsmittel aufgeschlammten Erzen o. dgl. unter Verwendung von Natriumamalgam im Gegenstromprincip von H. L. Sulman und H. F. Picard (D. R. P. Nr. 154 419) ist dadurch gekennzeichnet, dass die edelmetallhaltige Lösung gezwungen wird, ihren Weg aufwärts durch eine zwischen amalgamirten Flächen niedergehende Schicht von Natriumamalgam zu nehmen.

Die Amalgamirvorrichtung von J. Hill (D. R. P. Nr. 146 669) gehört zu den Amalgamirvorrichtungen, bei welchen der goldführende Schlamm mehrere mit amalgamirten Kupferplatten bedeckte, drehbare Trommeln an dem unteren Theil des Umfanges hintereinander bestreicht und hierbei über an den untersten Stellen der einzelnen Gerinne angeordnetes Quecksilber fließt, so dass der feinere Goldstaub von dem Quecksilber der Kupferplatten amalgamirt wird, während schwerere Goldtheilchen, welche sich während des Durchganges setzen, von dem flüssigen Quecksilber aufgenommen werden. Bei derartigen Vorrichtungen sind die Trommeln mit Längsrippen oder Schaufeln versehen und werden durch die Einwirkung des Flüssigkeitsstromes in Drehung versetzt, so dass beständig neue Theile des Umfanges zur Wirkung kommen und die ganze Trommelfläche ausgenutzt wird. Vorliegendes Verfahren soll sich hauptsächlich dadurch kennzeichnen, dass die Weite eines jeden einzelnen Kanals (Gerinnes) in der Bewegungsrichtung der Flüssigkeit abnehmend gemacht ist, und zwar verengt sich jeder einzelne Kanal gegen sein Ende zu so weit, dass zwischen den Längsrippen der Trommel und der gegenüberstehenden Wand nur ein ganz geringer, die Drehung der Trommel zulassender Spielraum verbleibt, während ein Durchtreten (Rückfließen) fester Bestandtheile (Rückstände) zwischen Schaufeln und Wandung an dieser Stelle ausgeschlossen ist.

Gewinnung von Edelmetallen aus Erzen. Nach H. W. Wallis (D. R. P. Nr. 150 640) wird das zerkleinerte und erforderlichenfalls brikettirte Erz geglüht, nachdem es mit einer zweckentsprechenden Menge von alkalischen Erden, z. B. von pulverförmigem Oxyd oder Hydroxyd oder Carbonat von Kalk oder Magnesia, oder von Kalk und Magnesia als Zuschlagmittel gemischt worden ist. Das Glühen dieser Erzmischung kann, je nachdem man reines Metall oder die oxydirten Erzproducte zu gewinnen wünscht, auf zweierlei Weise ausgeführt werden. Im ersteren Falle muss der Zutritt von Sauerstoff zu der Mischung des Erzes mit alkalischen Erden während des Glühens mehr

oder weniger dadurch verhindert oder beschränkt werden, dass die Berührungsfläche möglichst verringert und das Eindringen von Luft, abgesehen von der durch die Roststäbe eintretenden und sich theilweise mit den Reductionsgasen der Feuerung mischenden Luftmenge, verhindert wird. Wenn die hierzu erforderlichen Vorsichtsmaassregeln innegehalten werden, so gewinnt man die Edelmetalle sowie die nur wenig oxydirbaren Metalle der Platingruppe in elementarem Zustande; dasselbe ist in grösserem oder geringerem Maasse der Fall mit Nickel, Blei, Kupfer, Wismuth und anderen Metallen, welche leicht zu reduciren und zu entschwefeln sind. — Die Edelmetalle werden nach der Röstung durch Amalgamiren gewonnen und sind hierfür durch die vorbeschriebene Art des Röstens vorzüglich vorbereitet, so dass das Amalgamiren schnell und vollständig erfolgt. — Will man die oxydirten Producte des Erzes gewinnen, so muss die Oxydation der Erzmischung durch Erhitzung und Luftzuführung nach Möglichkeit erleichtert werden; aber auch in diesem Falle werden die Edelmetalle sowie die Metalle der Platingruppe und auch Nickel in metallischem Zustande gewonnen, während fast alle übrigen Metalle oxydirt werden. — Zur Durchführung des Röstprocesses können die bekannten drehbaren oder feststehenden Röst- oder Glühöfen beliebiger Bauart verwendet werden. — In Folge der Unschmelzbarkeit des Kalkes wird das Metall gehindert, zu einer einheitlichen Masse zusammenzufließen und wird daher in dem Erze in Staub- oder Körnerform zurückgehalten, welche für die Amalgamirung sehr geeignet ist. — Die für die Erzmischung in jedem Falle erforderliche Zuschlagmenge an alkalischen Erden kann dadurch leicht bestimmt werden, dass man in einer Muffel eine kleinere Menge des Erzes mit kleineren Mengen des Zuschlagmittels, das bei etwa 100° getrocknet ist, glüht und hierdurch die Mindestmenge des Zuschlages feststellt, bei deren Zusatz folgende Bedingungen im Wesentlichen erfüllt werden müssen: 1. Ausser Wasserdampf und Kohlensäure darf während des Glühens keine merkbare Gas- oder Dampfentwicklung stattfinden. 2. Es darf kein unzersetztes Erz in der geglühten Erzmischung für das blosse oder bewaffnete Auge erkennbar sein. 3. Der Gewinn oder Verlust an Gewicht nach jeder Glühung, welcher sich durch die Austreibung der in den alkalischen Erden vorhandenen Wasser- und Kohlensäuremenge ergibt, soll nahezu constant sein.

Die Zugutemachung goldhaltiger Schlämme bespricht M. Merz (Oesterr. Bergh. 1904, 549). Die Extraction des Goldes aus den Schlämmen erfolgt zur Zeit für gewöhnlich durch Auflösung mit Cyankaliumlösung, und zwar entweder durch das Decantationsverfahren oder durch Filterpressen oder durch eine Verbindung dieser beiden Systeme. Das Filterpressverfahren kann nicht ohne Weiteres auf alle Schlämme angewendet werden, und es ist für alle Fälle unerlässlich, mit den jeweiligen Schlämmen vorher eingehende Kleinversuche anzustellen. Zu diesen Versuchen bedient man sich am bequemsten einer kleinen Versuchsfilterpresse.

Filterpressverfahren in Westaustralien. Nach A. Prichard (Eng. Min. 77, 602) werden darnach allein in Kagoorlin monatlich 85 000 t Erz und Tailings verarbeitet. Die Filterpressen wurden i. J. 1898 eingeführt. Die Schlammlösungen werden durch die Presse getrieben; die festen Kuchen enthalten nachher noch 15 bis 25 Proc. Feuchtigkeit, die gerösteten Schlämme gewöhnlich 10 Proc. mehr. Die abfließende Goldlösung geht dann zur Entfernung mitgerissener feiner Theile noch durch eine Klärpresse, bevor sie in die Fällkästen gelangt. Die Presskuchen werden zuerst mit schwacher Cyanidlösung, dann mit Wasser, schliesslich mit gepresster Luft behandelt. Die Pressen sind meist Dehnepressen mit 5,5 t Leistung. Bei gerösteten Schlämmen, die schneller filtriren, können dickere Kuchen ausgewaschen werden.

Schlammverfahren. Nach E. J. Laschinger (Eng. Min. 78. 508) ist das Filterpressverfahren theurer als das Absetzenlassen.

Cyanidverfahren. Nach A. James (Eng. Min. 77, 161) macht die Benutzung der Filterpressen zur Laugerei und Verarbeitung von Schlämmen weitere Fortschritte. Die Hauptsache dabei ist die Vollständigkeit des Auswaschens, was in 3 bis $3\frac{3}{4}$ Std. erreicht werden kann; in Westaustralien begnügt man sich jedoch mit 98 Proc. Ausbringen und wäscht nur 1 bis $1\frac{1}{2}$ Std.

Schlammeverarbeitung. Nach T. L. Carter (Eng. Min. 77, 435) trennt man vorher die Sande in Spitzkästen ab. Neutralisirt wird mit Kalk, gelaugt mit Cyankalilösung von etwa 0,2 Proc. Cyankaligehalt und einer Alkalität von 0,025 bis 0,045 an Kalk gemessen. Die elektrische Fällung nach Siemens & Halske, die früher am Rande allgemein benutzt wurde, ist vielfach aufgegeben. Man benutzt den Zinkprocess und gewinnt etwa 80 Proc. des Goldes; die Schlämme enthalten nach der Bearbeitung nur noch etwa $\frac{1}{2}$ g Gold in 1 t.

Die Anwendung von Cyanidlösungen im Pochwerk hat nach J. Roskely (Eng. Min. 77, 765) den Nachtheil, dass sich Gold von den Platten löst, und dass das KCN auf die verpochte Masse einwirkt. Von Vorthail ist die grössere Sicherheit und Sauberkeit beim Arbeiten, wobei die Platten im guten Zustande bleiben und selten fleckig werden. In kleinen Mengen angewendet, wirkt das Cyankalium daher im Pochwerke günstig.

Betriebscyanidlaugen in Johannesburg hatten nach G. W. Williams (Chemzg. 1904, 799) folgende proc. Zusammensetzung:

	I	II
Cyanide . . . (als KCN bestimmt)	0,20	0,30
Gesammt-Alkali . („ NaOH „)	0,05	0,056
Alkalihydroxyd . („ NaOH „)	0,04	0,020
Alkalicarbonate . („ Na_2CO_3 „)	0,013	0,048
Kalk („ CaO „)	0,006	0,010
Sulfate („ SO_3 „)	0,018	0,017
Ferrocyanide . . („ $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ „)	0,050	0,071
Sulfocyanate . . („ KCNS „)	0,014	0,015
Zink („ Zn „)	0,050	0,062

Nach fernerer Mittheilungen desselben (Eng. Min. 77, 928) ist die Verarbeitung der Schlämme auch abgesehen von der vermehrten Goldausbeute ein wesentlicher Fortschritt, da sie viele Ersparnisse (Wasser, Abfallbehälter u. s. w.) ermöglicht. Gute Trennung der Sande und Schlämme ist für den Process sehr wichtig. Die Reinigung des Rohgoldes geschieht nach der Säuremethode und in neuester Zeit nach dem Verfahren von Taverner durch Schmelzen mit Glätte und Reductionsmitteln, wobei das Gold ins Blei geht und durch Abtreiben gewonnen wird.

Als Gegenmittel gegen Cyankaliumvergiftung empfiehlt ein Comité in Johannesburg auf Grund von Versuchen folgende Chemikalien in allen Cyanidwerken vorrätzig zu halten: 3 luftdicht verschlossene Flaschen, deren jede 30 cc einer 23proc. Ferrosulfatlösung enthält; 3 Flaschen mit je 30 cc concentrirter Kalilauge; 3 Packete mit je 2 g gebrannter Magnesia; einen Becher und einen Löffel. Das Gegengift ist aus den getrennt aufzubewahrenden Chemikalien im Gebrauchsfall nach den in jedem Cyanidwerke an den Wänden anzuschlagenden Anweisungen zu bereiten.

Elektrocyanidlaugerei nach Hendrix wird von C. M. Fasset (Eng. Min. 76, 662; 77, 723) empfohlen. Das zerkleinerte Erz kommt mit einer alkalisch gemachten Cyankaliumlösung in ein cylindrisches Gefäss mit kegelförmigem Boden, das im Inneren einen Hohlcyylinder enthält. Durch denselben geht eine Welle mit drei Propellerschnecken, welche bei der Drehung die Flüssigkeit unten in den Hohlcyylinder einsaugen, oben herausschleudern, wodurch eine innige Mischung erzielt wird. Gleichzeitig streicht die Flüssigkeit an einer Anzahl von Elektroden vorbei, auf welchen das Gold und Silber zur Abscheidung gelangt.

Rückstände aus verschiedenen Amalgamirverfahren enthalten nach Yeandle (Eng. Min. 77, 797) ausser Gold noch 0,3 Proc. Kupfer. Die übliche Lösung von 0,05 Proc. Cyankalium greift nur das Gold an, man muss daher mit 0,1proc. Laugen arbeiten, um völlige Auflösung zu erreichen. Dann hat man aber wieder Schwierigkeiten mit dem Fällen: in starken Lösungen beeinträchtigt das Kupfer die Fällung des Goldes und in schwachen fällt es selbst nur zum Theil aus; man hilft sich, indem man vor dem Fällen die Stärke auf 0,08 Proc. bringt. Die Laugung selbst geschieht mit 0,05proc. Lösung.

Behandlung von Schwefeltellurgolderzen mit Cyan nach dem sog. Diehlprocess. Nach B. A. Wendeborn (Oesterr. Bergh. 1904, 471) löst Cyanbrom an sich Gold sehr wenig oder gar nicht auf; wenn es aber zu einer Cyankaliumlösung hinzugefügt wird, so wird nicht nur aus letzterer ein Atom Cyan frei, sondern es gibt auch selbst noch ein Atom Cyan her nach der Formel $\text{KCy} + \text{BrCy} = \text{KBr} + 2 \text{Cy}$. Der Zusatz von Cyanbrom bewirkt also das Freiwerden von Cyan, welches nun sehr kräftig lösend auf den Goldgehalt der Erze wirkt. Diehl empfiehlt demnach 1. Zerkleinerung des Roherzes in Pochwerken mit oder ohne Amalgamation je nach Zweckmässigkeit. 2. Trennung der schweren Mineralien von dem Ganggestein durch Aufbereitung. 3. Rösten

der hierdurch gewonnenen Schliche und abermalige Zerkleinerung der gerösteten Tellurerze in Pochwerken mit Amalgamation oder Verkauf der Schliche an Schmelzwerke. 4. Schlämmen aller Schlichabgänge durch ein feines Sieb. 5. Behandlung dieses feinen Schlammbreies wenigstens 24 Stunden lang in Cyankaliumlösung, zu welcher von Zeit zu Zeit eine Lösung von Cyanbrom hinzugesetzt wird. 6. Filtrieren der so behandelten Schlämme in Filterpressen. — In einer neueren Anlage für den Diehlprocess werden die Schliche (Concentrates), die etwa 5 Proc. der Erzmenge betragen, geröstet und gehen zur Amalgamation ins Pochwerk zurück. Die feinen Schlämme von den ungerösteten als auch von den gerösteten Pocherzen werden zusammengemengt und die gesamte Schlammmasse wird mit Cyankalium und Cyanbrom während 24 Stunden in Bottichen mit Rührwerken behandelt. Die abfliessende Trübe (final tailings) soll von 1 zu 2 dwts. Gold (1,5 bis 3 g) pro Tonne enthalten, einerlei ob das Erz 1 oder 4 Unzen (31 oder 124 g) Gold pro Tonne enthielt. Der Verbrauch an Chemikalien wird hierbei ungefähr zu 1,5 k KCy und 0,5 k BrCy für 1 t Erz angegeben.

Verarbeitung fein eingesprengter Gold-Selen-Silber-Erze. Nach M. Merz (Oesterr. Bergh. 1904, 70) ist hierfür die Röstung das einzige Mittel, um den Cyankaliumverbrauch herabzusetzen, was aber schwer durchführbar ist. Es werden dann weitere Vorschläge gemacht.

Goldgewinnung in Kalgoorlin. Nach H. J. Brooke (Eng. Min. 78, 632) wird auf der Ivanhoe-Grube das gepochte Erz in Bottichen gelaugt, dann folgt Behandlung mit Bromcyan, Behandlung des Schlammes in der Filterpresse, Rösten und Cyanidlaugerei der Concentrate, Trockenzerkleinerung in Kugelmühlen und Rösten der Tellurgolderze. Das Erz besteht aus Quarz mit 6 Proc. Sulfiden. Das Erz enthält z. B. 22,5 g Gold, die Abgänge enthalten noch 3 g, so dass die Extraction 87 Proc. beträgt.

Die Behandlung der Concentrates am Witwatersrand bespricht H. S. Denny (Eng. Min. 76, 467). Nach Versuchen mit Cyanidlaugen lösen schwache Laugen das Gold nicht genügend schnell auf. Bei Verwendung von starken Laugen ist der Verbrauch an Cyanid unverhältnissmässig gross. Ein Vermehren des Volumens der Lauge beschleunigt nicht die Extraction. Bei einer gegebenen Stärke der Lauge nimmt die Menge des gelösten Goldes allmählich ab. Ein einfaches Digerieren gibt eine sehr geringe Extraction. Der Zustand, in dem sich die Concentrates befinden, wie sie gewöhnlich aus den Mühlen kommen, ist ungeeignet, um eine hohe Extraction bei diesem Verfahren zu erzielen. Beim Steigen von Temperatur und Druck, sowie bei kräftigem Rühren lösen Cyanidlaugen Gold erheblich schneller. Allerdings steigt der Verbrauch an Cyankalium. Deshalb wurde von einer besonderen Erhitzung abgesehen. Aus den Versuchsergebnissen lässt sich folgern, dass bei einer reichlichen Zufuhr von Lauge (KCy in Gegenwart von Sauerstoff), wenn frische Concentrates behandelt werden, Kalk oder Aetzalkali entbehrlich

sind. Ferner dass die Gegenwart von ziemlich grobem Gold von keinem schädlichen Einfluss ist, wenn nur tüchtig geführt wird; doch dürfte es in allen Fällen vortheilhaft sein, das Material vor der Digestion über Kupferplatten gehen zu lassen. Die scheinbar langsame Lösung an Gold gegen Ende der Behandlung ist bis zu einem gewissen Grad auf die verminderte Stärke der Lösung zurückzuführen, der Hauptsache nach jedoch der Verkleinerung der Oberfläche der Goldpartikelchen, die mit dem Lösungsmittel in Berührung kommen, zuzuschreiben. Die Schnelligkeit des Lösens ist abhängig von der Feinheit der Mahlung, von der Stärke der Lauge, von dem Volumen der Lauge. Von den drei verschiedenen Stärken der angewandten Cyanidlaugen (0,5, 1 u. 2proc.) liefert die 1proc. die besten Ergebnisse. Die Verwendung von Sauerstoff statt Luft während der Digestion scheint keine Vorthelle zu bieten, wenn die Luft zu der Beschickung während der Behandlung frei zutreten kann. Aller Wahrscheinlichkeit nach wird die Grenze der möglichen Extraction unter diesen Bedingungen in weniger als $3\frac{1}{2}$ Stunden erreicht. Eine geringe Aenderung in der Stärke des Rührens ist von keinem wesentlichen Einfluss auf die Extraction. Nimmt man auf 1 Th. Sand 1 Th. Lösung, so ist die Extraction grösser, allerdings auch der Cyanidverbrauch höher, als wenn nur 0,5 Th. Lösung genommen wird. Ist das Material fein, so braucht man nach einstündiger Behandlung mit einer Lösung keine frische zuzuführen. (Vgl. Berghzg. 1904, 18.)

Die elektrolytische Fällung von Gold und Silber aus Cyanidlösungen bespricht E. M. Hamilton (Elektr. Ind. 1904, 131). Die Anlage auf den Werken von Butters & Co. im Staate Sonora, Mexiko, verarbeitet monatlich 9000 t, davon 40 Proc. Schlämme. Die Tailings von der Pfannenamalgamation enthalten auf 1 t etwa 1,6 g Gold, 31 g Silber und wechselnde Mengen Kupfer. Im Juli 1900 waren sechs 9 m lange, 3 m breite und 1,5 m tiefe Bottiche mit geneigtem Boden vorhanden, die in 12 Kammern getheilt waren, von denen jede 18 Anoden und 17 Kathoden enthielt. Die Bottiche standen in zwei Reihen zu 3 Stück. Die Lösung ging hintereinander durch zwei Bottiche. Den Strom lieferten zwei Dynamos zu je 250 Amp. und 300 Volt. Die Stromdichte auf 1 qm Anodenfläche betrug 2 bis 2,5 Amp. Als Anoden dienten 5 mm starke Bleibleche, die in Kaliumpermanganatlösung elektrolytisch mit Superoxyd überzogen worden waren. Vorher wird an die Bleielektrode eine Fahne mit Blei, dem etwas Zinnloth zugesetzt ist, angelöthet. Zur Versteifung und zum Einhängen in die Bottiche wird der obere Rand des Bleibleches in eine Rinne gesteckt, die in einem Holzstück ausgeschnitten ist und mit hölzernen Pflöcken befestigt. Vor dem Einhängen in die Permanganatlösung wird das Blei mit einer Kratzbürste gereinigt. Das Bad soll nicht unter 1 Proc. Kaliumpermanganat haben und auf dieser Stärke erhalten werden. Man behandelt mit 10 Amp. Stromdichte auf 1 qm Anodenfläche mindestens 1 Stunde. So hergestellte Anoden hatten nach 10- bis 12monatigem Gebrauche noch dieselbe gute Oberfläche wie im Anfange. Statt der in Südafrika gebräuchlichen

Bleikathoden werden jetzt Zinnplatten benutzt, die an einer Eisenbekleidung der oberen Kante in die Bottiche gehängt werden. Alle ein oder zwei Tage wird durch eine von oben an den Platten herabgeführte doppelte Quetsche der Kathodenniederschlag auf den Boden des Bottichs geschabt.

Zinkverbrauch in Cyanidwerken. Nach W. Virgoe (Eng. Min. 76, 809) beträgt bei goldhaltigen Lösungen der Zinkverbrauch die 16fache Menge des vorhandenen Goldes; bei silberhaltigen Lösungen wird 1,3 Th. Zink auf 1 Th. Silber verbraucht. Grosse mechanische Verluste entstehen bei der Reinigung des Zinks beim Aufarbeiten, durch Oxydation, wenn das Zink nicht sofort unter Wasser gesetzt wird, durch unregelmässigen Fluss der Lösung im Kasten, durch ungleichmässigen Schnitt der Zinkspäne; bei Verwendung von grossen Mengen schwacher Lösungen bei grosser Zinkmenge. Grosse chemische Verluste entstehen durch starke Alkalität der Lösung, Fällung verschiedener Metalle, wie Kupfer, Quecksilber, Mangan, durch Berührung des Zinks in den Kästen mit Eisen. Der Zinkverbrauch auf 1 t Erz hängt von der Menge der durch die Kästen fliessenden Lösung ab. Es empfiehlt sich, die Cyanidlösung in den Kästen durch Wasser zu verdrängen. Bei Gegenwart von Kalk oder einer anderen Base ist das Kaliumzinkcyanid ein vorzügliches Lösungsmittel; auf $\frac{1}{2}$ Th. Zink soll wenigstens 1 Th. Kalk vorhanden sein.

Aufarbeiten der Zinkschlämme in Cyanidlaugereien. Nach J. Thomas (Eng. Min. 76, 968) sind an Stelle des Waschens der mit Gold bedeckten Zinkschnitzel aus den Fällkästen mit der Hand auf den Simmer & Jack-Gruben Trommel-Wascher eingeführt. Die Trommel besteht aus zwei eisernen Seitenwänden mit einem Drahtnetzmantel.

Fällung aus Cyanidlösungen. Nach H. Megraw (Eng. Min. 76, 844) bildet sich bei der Fällung von Gold und Silber aus Kaliumcyanidlösungen mittels Zink oft ein Niederschlag, so dass die tägliche Reinigung von ein oder zwei Abtheilungen des Fällungsbottichs erforderlich ist. Anstatt nun, wie bisher, den Flüssigkeitszufluss hierbei abzustellen, kann man durch Anbringung entsprechender Oeffnungen, ausser den gewöhnlichen Verbindungsstellen der einzelnen Abtheilungen, die zu reinigende Abtheilung ausschalten.

Verarbeitung der Zinkniederschläge beim Cyanidverfahren. Nach H. Clevenger (Eng. Min. 78, 471) enthalten die beim Ausfällen von Gold und Silber aus den verdünnten Cyanidlösungen mit Zink erhaltenen Niederschläge 4 bis 50 Proc. Edelmetalle, 29 bis 40 Proc. Zink und daneben noch andere Metalle, Metalloide, Kalk, Kieselsäure u. s. w. Das Verschmelzen mit Blei, nach Entfernung des Zinkes aus den Niederschlägen, ist die beste Methode. Es ist aber vorthafter, das Zink durch Destillation als durch Säurebehandlung zu entfernen, weil in diesem Falle der grösste Theil des Zinkes in einer Form wiedergewonnen werden kann, in welcher es wieder zur Fällung tauglich

ist. Man soll also die Niederschläge trocknen, mit Blei und Holzkohle mischen und destilliren. Ist Quecksilber zugegen, so geht dieses zuerst über, Zink condensirt sich später als Staub. Der Rückstand (Gold und Silber) wird mit Blei, Eisenerz und Kieselsäure eingeschmolzen, die Schlacke abgezogen und das Werkblei abgetrieben.

Die Bestimmung von Gold in Cyanidlösungen geschieht nach A. Prister (Eng. Min. 77, 322) colorimetrisch durch Bildung von Goldpurpur. — H. Cassel (das. 76, 661) oxydirt mit Kaliumbromat in schwefelsaurer Lösung und versetzt mit Zinnchlorür.

Zur Bestimmung des wirksamen Cyangehaltes in Laugen wird nach Colennell (Eng. Min. 77, 513) eine Goldchloridlösung von bekanntem Gehalt (etwa 0,5 mg auf 1 cc) in einer Anzahl Kochflaschen auf gleiche Volumina vertheilt und in Siedhitze mit schwefliger Säure reducirt. Auf die so hergestellten, gleichmässigen Goldproben lässt man die zu vergleichenden Cyanlösungen einwirken und bestimmt das nach einer bestimmten Zeit noch ungelöste Gold.

Löslichkeit des Goldes in Oxydationsmitteln. Nach V. Lenher (J. Amer. 26, 550) wird Gold durch ein Gemisch von Mangansuperoxyd und conc. Schwefelsäure gelöst. Bleidioxyd, Bleis sesquioxyd und Mennige bewirken bei Anwesenheit von Schwefelsäure, dass Gold in Lösung geht. Mit Chromtrioxyd, Chromtetroxyd und Nickeloxyd wird in Gegenwart von Schwefelsäure oder Phosphorsäure die Lösung von Gold ebenfalls bewirkt.

Das Greenawaltverfahren in Wallstret, Colorado, beschreibt F. Perkins (Elektr. Ind. 1904, 24). Das zerkleinerte Erz wird geröstet, noch heiss mit Kochsalz gemischt, dann in hölzerne Laugebehälter mit einer 15proc. Kochsalzlösung, welche $\frac{1}{8}$ Proc. Bromid enthält, behandelt. Die Kathoden sind von den Anoden durch Asbestdiaphragmen getrennt; als Anoden dienen graphitisirte Kohlenplatten, als Kathoden gelochte Bleiplatten. Durch die Einwirkung des elektrischen Stromes entsteht freies Chlor und Brom, welche Gold und Silber lösen. Das bei der Elektrolyse an der Anode entwickelte Chlor wird von der Lauge bis zur Sättigung absorbirt; das überschüssige Chlor wird dem in der Ofengrube befindlichen Erz zugeführt. Die Stromdichte beträgt etwa 200 Amp. auf 1 qm, die Spannung etwa $4\frac{1}{4}$ Volt. In dem Fällungsraum befinden sich Bleiplatten, ungefähr 37 mm voneinander entfernt, zur Hälfte mit dem positiven, zur Hälfte mit dem negativen Pol verbunden. Die Lauge umfließt die Platte in einem Zickzackweg. Der Gold- und Silberniederschlag besteht aus einem schlammigen, schwarzen Pulver, von dem ein grosser Theil auf den Boden fällt. Die Stromdichte in den Fällungszellen beträgt 0,28 Amp. auf 1 qm.

Chlorirungsverfahren in Colorado. Nach Greenawalt (Eng. Min. 78, 668) enthalten die Erze von Cripple Creek 60 bis 70 Proc.

Kieselsäure, 18 bis 22 Proc. Thonerde, 3 bis 7 Proc. Eisen, 1,5 bis 3 Proc. Schwefel; der Goldgehalt beträgt etwa 22 bis 150 g in 1 t und liegt meist zwischen 30 und 45 g; ebenso der Silbergehalt. Das fein zerkleinerte Erz wird geröstet, daher sinkt der Schwefelgehalt auf 0,25 bis 0,6 Proc.; das geröstete Erz kommt dann in die Chlorirungsfässer, 10 t Erz, 5 t Wasser, 90 bis 180 k Schwefelsäure von 66° und 50 bis 100 k Chlorkalk. Man lässt das Erz 3 bis 4 Stunden in den Fässern bei etwa 4 Umdrehungen in der Minute. Durch Druckwasser befördert man dann das Gemisch über Filter- und Absitzbottiche in die Fallkästen, wo das Gold durch eingeleiteten Schwefelwasserstoff gefällt wird.

Raffinieren von Gold durch Elektrolyse. Nach E. Wohlwill (Elektr. Ind. 1904, 221) wird sein Verfahren seit 1896 von der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt benutzt. Zur Trennung von Platin ist es seit Mai 1903 im Hüttenwerke Freiberg-Halsbrücke in Gebrauch. L. Opificius hat in alten deutschen Silbermünzen auf 1 g Gold etwa 6 mg Platin gefunden. Auch amerikanisches Silber enthält zuweilen verhältnissmässig viel Platin. Für 1 k Gold sind bei der elektrolytischen Raffination etwa 300 W.-Std. nöthig. In den Moebius-Raffinerien geht wahrscheinlich viel Palladium an der Silberanode in den Schlamm. Sudbury-Kupfer liefert bei der Elektrolyse einen an Palladium überraschend reichen Anodenschlamm. Beim elektrolytischen Verfahren dürfen nicht zu viel Beimengungen vorhanden sein, die ständige anodische Lösung verhindern können, wie Silber und Blei. Dies gilt aber nur bei Erhitzung des Bades auf 50 bis 55°, bei der das Gold, wenn die Stromdichte nicht niedrig genug ist, schwammig wird. Erhitzt man auf 65 bis 70°, so wird selbst bei doppelter Stromdichte der Kathodenniederschlag fest, wenn der Elektrolyt genug Gold enthält. Bei der hohen Temperatur kann der Silbergehalt der Anode steigen, ohne dass durch Chlorentwicklung Silberchlorid an der Anode gebildet wird und deren Lösungsfläche verkleinert. Bei 65 bis 70° darf der Silbergehalt des Goldes nur verhältnissmässig niedrig sein, so lange die Stromdichte hoch ist und das Verfahren so geleitet wird, dass das Silberchlorid von selbst in den Schlamm fällt. Wird es von Zeit zu Zeit abgeschabt, so kann man Legierungen mit 15 Proc. Silber elektrolytisch behandeln. Reichere werden erst mit reinerem Gold zusammengeschmolzen. Dies bezieht sich auf Betriebe, bei denen in 24 Stunden der grösste Theil des Anodengoldes gewonnen werden soll. Ist dies nicht nöthig, so kann man die Stromdichte herabsetzen und dann Gold mit entsprechend mehr Silber verarbeiten. Bei Gegenwart von Blei und Wismuth ist eine dem Gehalte daran entsprechend geringere Menge Silber zulässig.

Den Schmelzpunkt des Goldes bestimmten A. Jacquero und L. Perrot (C. r. 138, 1032) zu 1067°. D. Berthelot (das. 1153) corrigirt diese Zahl zu 1065,6°.

Elektrochemische Analyse des Goldes besprechen F. M. Perkins und W. C. Prebble (Elektr. Zft. 1904, 69).

Blei und Silber.

Röstofenbatterie. Nach F. Meyer (D. R. P. Nr. 154694) ist jede Röstkammer 1 (Fig. 113) von einem das Mauerwerk 3 eng umschliessenden Metallmantel 2 umgeben und enthält mehrere übereinander liegende Röstherde 5. Unter den beiden unteren Herden liegen Heizräume 4 und 8, welche an dem Ende einer Reihe durch einen senkrechten

Fig. 113.

J

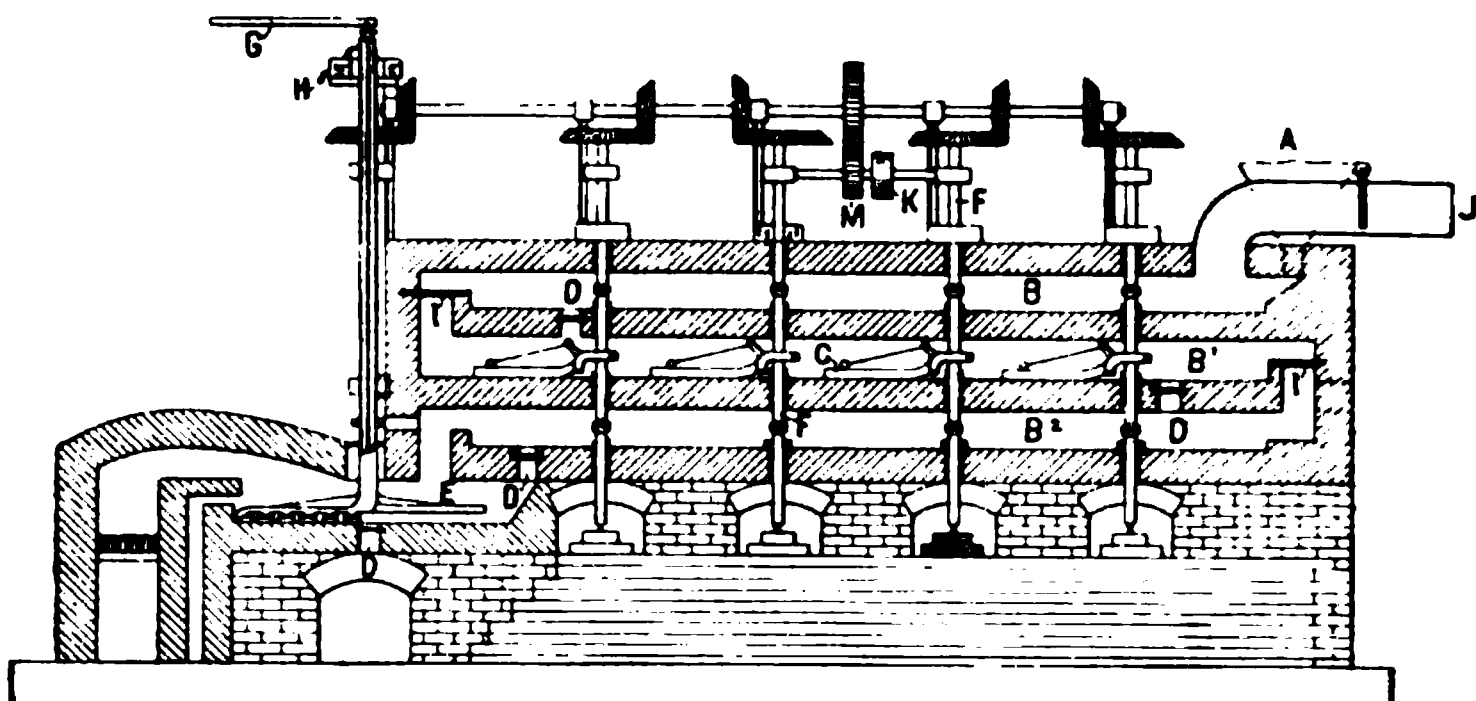
J
v

Kanal 4' miteinander verbunden sind. Die Röstherde 5 sind in der üblichen Weise mit Rührarmen versehen, welche um eine gemeinsame Achse 7 sich drehen. Das Röstgut wird durch Trichter 12 von oben eingegeben und von Herd zu Herd durch Oeffnungen 9 am Umfange und Oeffnungen 10 an der Achse 7 abwärts gefördert, wo es die Oefen verlässt. Die Achsen 7 und die Rührarme sind hohl und können auf beliebige Weise gekühlt werden. Die Heizöfen 11 sind an dem unteren vorderen Ende der Batterie angeordnet und dienen zur gemeinsamen Beheizung der ganzen Batterie. Die aus den Oefen 11 kommenden Verbrennungsgase gelangen in die Heizräume 4 unterhalb der unteren Röstherde 5 eines jeden Ofens. Die Kammern 4 eines jeden Ofens sind durch Röhren 13 miteinander verbunden, welche gleichzeitig die die Ausdehnungskräfte aufnehmende Verbindung liefern und einen gasdichten Verschluss zwischen den nebeneinander liegenden Oefen bilden. Die Heizkammern 8 eines jeden Ofens sind ebenfalls durch Röhren miteinander verbunden und bilden einen gasdichten Verschluss für die Heizgase. Nach Durchgang durch die verschiedenen Räume 4 und 8 in einer Reihe gelangen die Verbrennungsproducte durch Fächer ins Freie. Um die Luft vorzuwärmen, welche in regelbaren Mengen in die einzelnen Röstkammern eintritt, um den Schwefel der Erze zu oxydiren, wird eine Leitung an dem Boden und der Seite eines jeden Herdes vorgesehen, durch welche Luft eingesaugt wird und hochoerhitzt in den untersten Herd einer jeden Röstkammer geblasen wird. Da das Erz den

einzelnen Röstkammern aus den Trichtern 12 zugeführt wird, so wird es einer Verröstung auf dem oberen Herde unterworfen, von diesem durch die Rührer 6 durch die Oeffnungen 9 am Umfang nach dem Zwischenherde geführt, welcher unmittelbar von den heissen Gasen der darunter liegenden Kammer beheizt wird; das Erz fällt dann durch die mittlere Oeffnung 10 auf den untersten Herd, wo es der Hitze aus den Kammern 4 und 8 und der hochoverhitzten Luft ausgesetzt wird, worauf es nach dem Auslass gelangt. Die Heizgase gehen aus dem Heizraum 11 durch die Räume 4 hintereinander, erhitzen die unteren Herde 5 von unten, gehen dann durch die senkrechten Verbindungsrohre 4' nach den Kammern 8, welche nacheinander durchströmt werden, bis die Gase in den Füchsen austreten.

Der Röstofen nach Merton wird von G. Kroupa (Oesterr. Bergh. 1904, 187) empfohlen. Auf jedem der drei ersten wagrechten Herde *B* (Fig. 114) befinden sich auf lothrechten Wellen 4 Krähler *C*, deren Bewegung entweder durch Kegelhäder oder durch Schneckentrieb

Fig. 114.



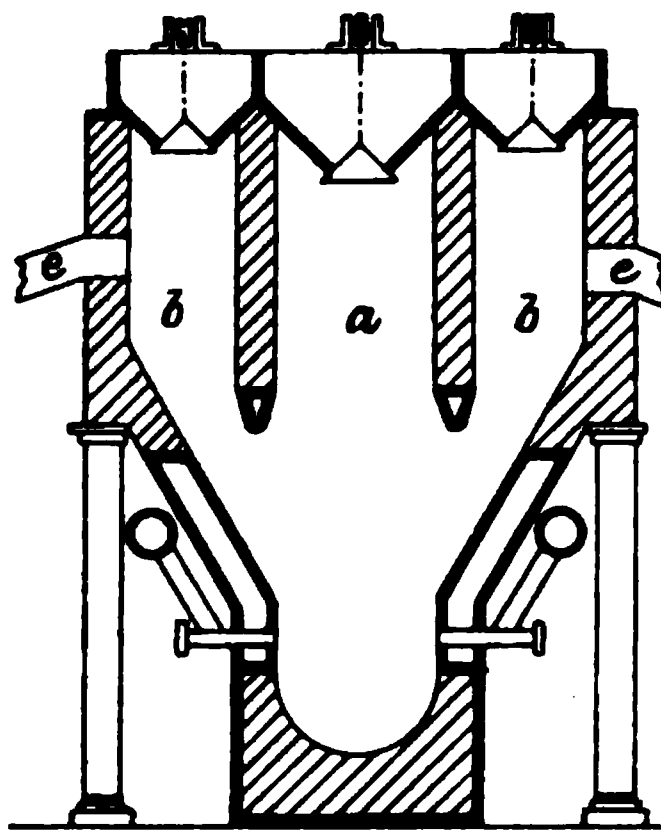
hervorgebracht wird. Die Bewegung wird von einer über dem Ofen seiner ganzen Länge nach laufenden Welle durch *KLM* übertragen. Indem die gleichgestellten Krähler ihre drehende Bewegung vollführen, besorgen sie das Rühren der Erzpost und schaffen sie überdies nach und nach in den Bereich des nächsten Krählers weiter; auf diese Weise wird die Post auf dem Herde immer weiter geschaufelt, bis sie durch die Schlitzte *D* auf den tiefer liegenden Ofenherd gelangt. Die Fortschaufelung geht also mechanisch vor sich, wobei das Erz schliesslich auf den tiefsten Herd *E* ausgetragen wird, woselbst es todteröstet wird. Da die Erze auf diesem Herde *E* schon stark entschwefelt ankommen, so muss der erforderliche Hitzegrad durch die Feuerung herbeigeführt werden. Um eine rasche und bei diesen Verhältnissen unvermeidliche Abnutzung des Krählers zu vermeiden, wird er und auch die Welle mit Wasser gekühlt. — Diese Ofenconstruction soll sich insbesondere für solche Fälle gut eignen, wo aus den Röstgasen Schwefelsäure gewonnen werden soll.

Durch entsprechende Schieberstellungen können nämlich die mit den Feuerungsgasen vermischten Röstgase der unteren zwei Herde besonders zur Esse geleitet werden und setzen so den Halt der Röstgase der oberen zwei Etagen an schwefliger Säure nicht herab; eine solche Anordnung hat auf die Todtröstung keinen Einfluss und es erleidet deshalb auch das Durchsetzquantum keine Einbusse. Die Brennstoffkosten sind bei dem Ofen gering; bei stark schwefelhaltigen Erzen functionirt der Ofen als Selbstbrenner, d. h. die Feuerung des Ofens steht nur beim Anheizen des Ofens im Betriebe.

Trennung der Schwefelmetalle von der Gangart. Nach G. D. Delprat (D. R. P. Nr. 155 563) sollen in dem Scheidebade die Schwefelmetalle nur an der Oberfläche angegriffen und von den sich bildenden Gasblasen nach oben getragen werden, wo sie abgeschöpft werden. Es wird eine saure Salzlösung verwendet, und zwar entweder eine Lösung von Natriumbisulfat oder von Natriumsulfat und Schwefelsäure. Durch diese Erhöhung des spec. Gewichtes des Scheidebades soll das Aufsteigen der Gasblasen mit den Erztheilchen erleichtert werden. In Folge der auftretenden Verlangsamung der Gasblasenbildung wird der Säurebedarf herabgemindert.

Verfahren zur Verarbeitung von Blei und Silber enthaltenden Zinkerzen durch Reduction des Blei- und Silbergehaltes unter Verschlackung des Zinkgehaltes von J. Armstrong (D. R. P. Nr. 151 021). Das Erz wird zu Pulver vermahlen, möglichst gut abgeröstet und dann mit den erforderlichen Zuschlägen innig gemischt, worauf die Mischung auch brikettirt werden kann. Zur Verhüttung eignet sich namentlich ein Schachtofen (Fig. 115). Der mittlere Raum *a* nimmt das Erzgemisch auf, während die Seitenräume *b* mit dem Brennstoff gefüllt werden. Zeigt sich während des Betriebes, dass Zinkdämpfe entweichen oder Blei und Silber in die Schlacke gehen, so vermindert oder vermehrt man entsprechend die Menge des Brennstoffes. Da sich herausgestellt hat, dass stets gewisse Mengen an Blei, Silber und Zink durch die Rohre *e* entweichen, so verdichtet man die entweichenden Metalldämpfe zweckmässig in einem Oberflächencondensator. Die verdichteten Metalldämpfe werden dann gesammelt und von Neuem in den mittleren Theil des Ofens gebracht. Von Zeit zu Zeit wird das Blei und Silber und ebenfalls die Schlacke abgestochen. Die Schlacke wird sodann nach dem Abkühlen mit weiteren Mengen von Brennstoff ver-

Fig. 115.



mahlen und in bekannter Weise zur Gewinnung des Zinks der Destillation unterworfen.

Verarbeitung von Bleischlacken nach R. Alberti (D. R. P. Nr. 154 518). Bekanntlich lassen sich aus im Bleihüttenbetriebe fallenden Schlacken, welche oft noch einen erheblichen Gehalt an Zink, Kupfer und anderen werthvollen Metallen enthalten, diese Metalle nur schwer wirthschaftlich gewinnen. Der Grund hierfür liegt darin, dass in den Schlacken grössere Mengen, sei es aus der Gangart oder aus den Zuschlägen stammender, kieselsaurer Eisenverbindungen vorhanden sind, welche die anderen Metallverbindungen gleichsam gelöst enthalten. — Es soll nun die Schlacke zunächst fein zermahlen und dann, je nach dem gewünschten Enderzeugniss, mit verdünnter kalter Schwefelsäure oder verdünnter kalter Salzsäure angerührt werden, und zwar mit einer dem Metallgehalt der Schlacken entsprechenden, durch Versuche vorher festgestellten Menge, wodurch ein zäher Brei entsteht, welcher, einige Zeit sich selbst überlassen, zu einer festen Gallerte erstarrt. Diese Masse, in welcher durch die zugesetzte Säure einmal die Silicatverbindungen aufgelockert, andererseits gleichzeitig Sulfate oder Chloride gebildet wurden, wird nunmehr, je nach dem Fabrikationszwecke, mit oder ohne weiteren Zusatz von Steinsalz oder von anderen geeigneten Chloriden unmittelbar, d. h. ohne die bei den bekannten Verfahren übliche vorherige Auslaugung, einer Röstung unterworfen. Hierbei ist zu beachten, dass die Hitze stets unterhalb der Zersetzungstemperatur des Zinksulfates oder der Sublimierungstemperatur des Chlorzinks zur Vermeidung der Rückbildung von Zinksulfat zu Zinkoxyd oder zur Verhinderung von Zinkverlusten durch Sublimation von Chlorzink bleiben muss. Die bei der Röstung entweichende schweflige Säure oder Salzsäure kann in bekannter Weise aufgefangen und wieder nutzbar gemacht werden. Bei richtiger Leitung der Röstung erfolgt ein lockeres Röstgut, welches frei ist von löslichen Eisensalzen und durch einfaches Auslaugen mit Wasser Laugen liefert, die bei Abwesenheit jedweder Spur freier Säure sowie vollkommener Reinheit von Eisenoxydul- und Eisenoxydsalzen volle Ausbeuten an Zink und den anderen werthvollen Begleitmetallen ergeben.

Kühlvorrichtung für Anlagen zum Verdichten und Sammeln von Bleirauch. Nach J. B. Hannay (D. R. P. Nr. 151 863) bestehen die Kühlkanäle, durch welche der Bleirauch hindurchgeführt wird, aus dünnwandigen, aufrecht stehenden Kästen, zu dem Zwecke, durch die in Folge der Druckschwankungen des den Bleirauch ansaugenden Gebläses auftretenden Schwingungen der dünnen Wandungen das Anhaften von Niederschlägen in den Kühlkanälen zu verhindern.

Verfahren zur Abscheidung oder Trennung von Metallen, insonderheit Blei, Silber und Zink aus Salzschnmelzen, in welche diese Metalle in Form ihrer Oxyde eingeführt wurden, von S. Ganelin (D. R. P. Nr. 153 946), ist dadurch gekennzeichnet, dass

diese Schmelzen der Elektrolyse oder der Einwirkung eines zur Abscheidung des gelösten Metalles geeigneten Metalles, z. B. Zink oder Blei, unterworfen werden. Zur Ausführung des Verfahrens kann man die Schmelze ohne vorherige Trennung oder auch nach Trennung derselben von den unlöslichen Bestandtheilen (Silicate, Gangart u. s. w.) elektrolysiren, wobei die Metalle sich nacheinander, also z. B. Silber, Blei, Zink, an der Kathode abscheiden, während Sauerstoff zur Anode geht. Es muss bemerkt werden, dass das auszuscheidende Metall nicht basischer sein darf als das Oxyd des Metalles, dessen Salz zur Auflösung des betreffenden Oxydes angewendet wird. Es könnte z. B., wenn Zinkoxyd in einer Bleichloridschmelze aufgelöst wird, das Zink aus der Schmelze nicht ausgeschieden werden, denn im Augenblick der Ausscheidung des Zinks wird dasselbe sofort auf das Bleichlorid einwirken und statt dessen Blei ausscheiden. — Zur Abscheidung der Metalle als solche, und zwar vorzugsweise zur Abscheidung von Blei und Silber aus der Schmelze durch Ausfällen mittels eines anderen geeigneten Metalles, so z. B. metallischen Zinks oder Bleis, fügt man z. B. etwas mehr als die theoretisch berechnete Menge Zink gemäss der Gleichung:



zu der Metalloxydschmelze hinzu. Die Metalle scheiden sich aus, während sich das Zink in Zinkoxyd verwandelt. Die von Blei und Silber befreite Salzschmelze enthält nun das ursprünglich im Erze vorhanden gewesene, wie auch das zur Ausscheidung des Bleis und Silbers zugefügte Zink in Form von Zinkoxyd, aus welcher das Zinkoxyd durch Auflösen der Schmelze in Wasser getrennt, während durch Eindampfen der rückständigen Lauge das ursprüngliche Chlorzinkdoppelsalz zur weiteren Verarbeitung von Erzen wiedergewonnen werden kann.

Elektrolyse von Bleichlorid. Nach A. Appelberg (Z. anorg. 36, 36) nimmt mit abnehmender Stromdichte die Stromausbeute ab, aber die Stromausbeutecurve geht nicht durch den Nullpunkt, sondern es gibt eine Minimalstromstärke, bei welcher die Ausbeute Null wird. Die Chlorausbeuten stimmen mit den Bleiausbeuten überein. Elektrolysiert man eutektische Mischungen von PbCl_2 und KCl oder PbCl_2 und NaCl , so bildet das Metall keine Nebel im Elektrolyten, weil das Blei in der Salzmischung wenig löslich ist und man bei tiefer Temperatur arbeiten kann. Die Metallausbeute ist dort eine dem Faraday'schen Gesetz entsprechend quantitative. Bei einer sehr kleinen Stromdichte sinkt aber auch hier die Ausbeute. FeCl_3 verringerte die Bleiausbeute, weil es einen Reststrom unterhält, und zwar um so stärker, je grösser seine Concentration ist.

Das Verfahren von Huntington und Heberlein beruht nach D. Clark (Eng. Min. 78, 630) darauf, Bleiglanz dadurch zu entschwefeln, dass man letzteren mit Kalk mischt und Wind durch das Gemisch bläst. Ist die Temperatur auf Dunkelrothglut, so ist keine Wärmezufuhr mehr nöthig, weil die Reaction selbst eine Menge Wärme

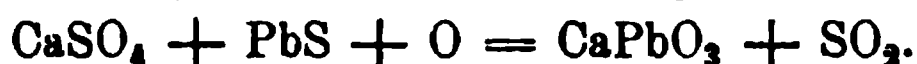
liefert. Man mischt Kalk und Bleiglanz zusammen, erhitzt auf 700° und kühlt dann auf Dunkelrothglut ab, dabei wird Sauerstoff abgegeben, und gleichzeitig entwickelt sich schweflige Säure. Zu diesem Zeitpunkt presst man Luft durch das Gemisch, die Temperatur steigt und der Sauerstoff wirkt auf das Bleisulfid, an schwefliger Säure reiche Gase gehen fort, das Gemisch beginnt zu schmelzen zu einem Gemenge von Bleioxyd und Gangart:



Das Calciumsulfid oxydirt sich zu Sulfat und gibt mit Bleioxyd Calciumplumbat:



Calciumsulfat reagirt aber auch mit Bleiglanz:



Bis zu einem gewissen Grade können auch Eisen- und Manganoxyde ähnlich wie der Kalk wirken, namentlich bei Mischerzen mit Blende kann diese ebenso entschwefelt werden wie Bleiglanz. Meist werden zerkleinerter Kalk, Bleiglanz und Zuschläge gemischt und in beliebigem Röstofen erhitzt, wobei rund die Hälfte Schwefel herausgeht, das körnige Product wird noch heiss in den Huntington-Heberlein-Converter, ein conisches Eisengefäss, eingebracht und Pressluft durchgeblasen. Das Verfahren dauert 2 bis 4 Std. und entschwefelt von 10 auf 1 Proc., die zusammengefrittete Masse wird durch Drehen des Gefässes ausgeschüttet, zerschlagen und geht zum Hochofen. Obwohl ziemliche Schwefelmengen zurückbleiben, so wird doch kein Bleistein gebildet. (Chemzg. 1904, 363.)

Die Verarbeitung der Silbererze zu Pachuca, dem grössten Silberbezirk von Mexiko, beschreibt H. F. Collins (Eng. Min. 76, 1005). Durch Aufbereitung werden die Erze in sog. Concentrate (2700 g Silber auf 1 t) für die Verschiffung und Tailings (450 bis 500 g) für den Patioprozess getrennt. Letztere werden nach dem Absetzen und Abfliessen des Wassers mit 5 Proc. Salz und 1 bis 1,25 Proc. Kupfersulfat zur sog. Torta gemischt, welcher nach und nach, 8fache Menge des vorhandenen Silbers, Quecksilber zugesetzt wird. Es wird Probe gezogen, bis nur noch 60 bis 70 g unamalgamirt sind, dann setzt man zum Sammeln des Amalgams noch die vierfache Quecksilbermenge zu. Die Behandlung dauert 15 bis 22 Tage, der Quecksilberverlust beträgt das $1\frac{1}{2}$ fache des gewonnenen Silbers. Durch Verwaschen trennt man Erz und Amalgam, letzteres wieder vom überschüssigen Quecksilber durch Abpressen, dann destillirt man das Amalgam, scheidet das zurückbleibende goldhaltige Silber mit Schwefelsäure, fällt aus der Silberlösung das Silber mit Kupfer und schmilzt ersteres zu Barren von 997 bis 999 fein. Der Goldgehalt beträgt 1 bis 1,2 auf 1000 Silber.

Bleivergiftungen und deren Abwehr bei der Silberhütte in Selmezbanya bespricht E. Toth (Berghzg. 1904, 260).

Bleiglanzanalyse. E. Murmann (Oesterr. Chemzg. 6, 433) empfiehlt Aufschliessung in Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure. — Zur maassanalytischen Bestimmung von Blei empfiehlt E. J. Ericson (J. Amer. 1904, 1135) Titration mit Permanganat.

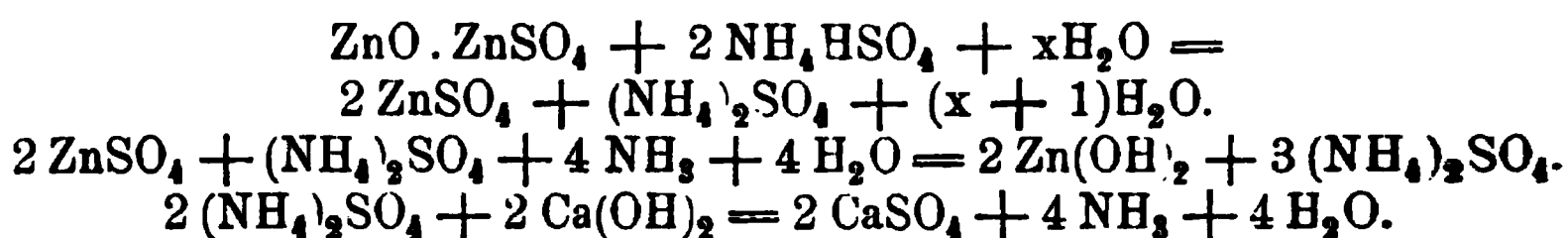
Zink.

Reinigen der Zinkblende von Schwefelkies. Nach A. Kunze und K. Danziger (D. R. P. Nr. 149 161) lässt man die schwefelkieshaltige Zinkblende z. B. in einfachster Weise in Haufen mehrere Wochen lagern und setzt dieselben bei gleichzeitiger Erwärmung auf etwa 50 bis 300° der Oxydationswirkung der Witterungseinflüsse aus. Ist dies geschehen, und ist der Schwefelkies oder ein Theil desselben in Eisenoxydulsulfat-Eisenoxydsulfat übergeführt, so werden die Haufen mit Wasser ausgelaugt, in welchem sich das Eisenoxydulsulfat, Eisenoxydsulfat leicht auflöst. Die ausgelaugten Haufen enthalten alsdann die angereicherten Zinkblenden, die von dem Schwefelkies oder von einem Theile desselben (je nach dem Grade der vor dem Auslaugen stattgehabten Zersetzung des Schwefelkieses) befreit sind. Es treten bei diesem Verfahren nur geringfügige Zinkverluste ein, da die erhaltenen Laugen einen äusserst geringen Zinkgehalt aufweisen. Die Laugen können ausserdem nutzbringend verwerthet werden.

Unterwirft man nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 151 770) schwefelkieshaltige Zinkblende von gröberem Korn diesem Verfahren, so bewirkt der grössere Oxydationsangriff, den der Schwefelkies dabei erfährt, auch eine grössere Zerbröckelung, eine Zerfeinerung dieses Minerals im Gegensatz zur Zinkblende. Es entsteht aus dem Schwefelkies ein mehliges Pulver, welches sich aus einem Theil des feingewordenen Schwefelkieses und aus den aus dem Schwefelkies entstandenen Zersetzungserzeugnissen zusammensetzt. Die Zinkblende hingegen hat keine Veränderung erfahren, sie ist in ihrem groben Korn weiter verblieben. Die Abscheidung des zu Pulver zerfallenen Schwefelkieses findet alsdann unter Umgehung des Auslaugens durch Absieben statt.

Zink- und Cadmiumentillationsmuffel. O. Unger (D. R. P. Nr. 156 342) empfiehlt statt einer einzelnen dickwandigen, massiven Muffel zwei oder mehrere teleskopartig ineinander befindliche und voneinander unabhängige, d. h. durch einen kleinen Zwischenraum voneinander getrennte, dünnwandige Muffeln. Durch die ungehinderte Bewegungsfreiheit der einzelnen dünnwandigen Muffeln sollen jene inneren Spannungen vermieden werden, die bei einer dickwandigen massiven Muffel auftreten und zur Bildung von Rissen führen.

Herstellung von Zinkoxyd durch Auslaugen aus gerösteten Zinkerzen. Nach F. Ellershausen und R. Western (D. R. P. Nr. 151 022) wird das Verfahren durch folgende Gleichungen veranschaulicht:

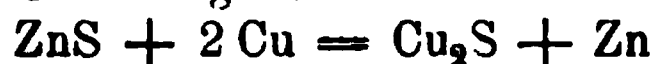


Man behandelt das geröstete Gut mit einer verdünnten Lösung von Ammoniumbisulfat, die durch Zusatz von Schwefelsäure (spec. Gew. 1,720) zu einer Lösung von Ammoniumsulfat (spec. Gew. 1,02 bis 1,54) bereitet wird. Anstatt die Schwefelsäure zu dem Ammoniumsulfat zu setzen, bevor das Erz damit behandelt wird, kann man das Erz mit der Ammoniumsulfatlösung befeuchten und dann die Schwefelsäure hinzufügen. Bei Galmeierzen und gewissen Sorten Flugstaub ist ein vorheriges Rösten nicht erforderlich. Bei Blenden und manchen Erzabfällen ist es wünschenswerth, die Röstung so zu leiten, dass möglichst viel Zinksulfat gebildet wird. Die Menge von saurem Ammoniumsulfat, die einer gegebenen Beschickung zuzusetzen ist, muss derart berechnet werden, dass gerade genügend ungesättigte Schwefelsäure vorhanden ist, um alles Zink, Cadmium und irgend ein Alkalimetall, das anwesend sein möge, zu lösen. Die erhaltene Lauge wird abgezogen, und die Rückstände werden mit Ammoniumsulfatlösung gewaschen. Die Waschwässer können mit der Lauge vermischt werden. Die ganze so erhaltene Flüssigkeitsmenge wird durch eine Schicht von Calciumcarbonat filtrirt und stehen gelassen, damit schwebende Theilchen Zeit haben, sich abzusetzen, worauf sie in einen anderen Behälter abgezogen wird. Die Flüssigkeit enthält Zinksulfat (und Cadmiumsulfat, wenn letzteres Metall in dem Erz anwesend war) oder die Doppelverbindungen dieser Metalle mit Ammoniumsulfat. Sie wird zweckmässig mit Zinkstaub unter Bewegung behandelt oder durch Kästen laufen gelassen, die Zinkdrehspäne enthalten, wie es zum Niederschlagen von Gold aus Cyanidlösungen bekannt ist. — Zu der erhaltenen und gereinigten Flüssigkeit setzt man eine Lösung von Ammoniak, die zur Fällung des ganzen Zinks genügt. Der gebildete Niederschlag besteht aus Zinkhydroxyd, das zweckmässig in einer Filterpresse entwässert wird, so dass es nach Abtreiben des zurückgebliebenen Wassers einschliesslich des chemisch gebundenen zum Verkauf als technisches Zinkoxyd oder zum Verschmelzen auf metallisches Zink fertig ist. Die Ammoniaklösung wird zweckmässig aus der Stammlösung des Ammoniumsulfates so hergestellt, dass man die erforderliche Menge Ammoniumsulfat mit einer genügenden Menge von gelöschtem Kalk behandelt und die Mischung stehen lässt, bis der gebildete Gips sich gesetzt hat, wonach die überstehende Flüssigkeit klar abgezogen werden kann. Da die Stammlösung des Ammoniumsulfates verdünnt ist, so findet nur ein geringer Verlust an Ammoniak bei dieser Arbeit statt, wenn die Ammoniaklösung nicht längere Zeit gehalten wird; eine Schicht von Mineralöl auf der Oberfläche genügt jedoch, das Entweichen von Ammoniak durch Verdampfen zu beschränken. Die Flüssigkeit, aus welcher das Zinkhydroxyd gefällt worden ist, enthält Ammoniumsulfat und wird deshalb in den Vorrathsbehälter für das Ammoniumsulfat

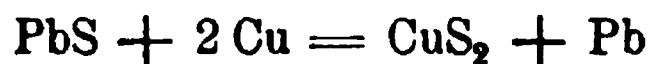
zurückgeführt, ebenso wie die bei dem Auswaschen der Rückstände u. s. w. erhaltenen Flüssigkeitsmengen.

Verfahren zur Verarbeitung von zinkhaltigen Mischerzen durch Destillation und Weiterverarbeitung des Rückstandes durch Aufbereitung u. s. w. von C. W. Sexton (D. R. P. Nr. 155 750) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Erze in Gegenwart einer solchen Menge Eisen der Destillation unterworfen werden, dass aus dem Destillationsrückstand nach vorangegangener Zerkleinerung etwa vorhandene werthvolle Metalle auf magnetischem Wege abgeschieden werden können. — Man bemisst die Mischung von Zinkerzen so, dass sie eine bestimmte Menge Eisen enthalten, oder man setzt eine bestimmte Menge Eisen zu, so dass die im Destillationsrückstande verbleibenden Metalle hinreichend magnetische Eigenschaften bekommen, um durch Magnete von geeigneter Stärke angezogen zu werden. Der Rückstand wird zerstampft oder gemahlen und dann durch ein Sieb, je nach der Natur des Gutes, nach dem Korn sortirt. Das Gesiebte wird dann abermals trocken durch ein feineres Sieb gegeben und dann, falls die Natur des Erzes es erfordert, nochmals gesiebt. Jede der so erhaltenen Sortirungen wird dann durch einen magnetischen Erzscheider gegeben. Hierbei zeigt es sich, dass die werthvollen Metalle genügend magnetisierbar sind, um aus der Masse abgeschieden zu werden. Die Polproducte werden so fast vollständig von dem Rest des Muffelrückstandes getrennt und so weit concentrirt, dass ihre Verschiffung und weitere Behandlung in Schmelz- und Raffinirwerken sich lohnt.

Gewinnung von Zink und Blei. Mischt man nach A. H. Imbert (D. R. P. Nr. 154 695) Kupfer, am besten in Form von Spänen oder Körnern, mit Zinkblende oder Bleiglanz oder auch mit beiden zusammen und erhitzt das Gemisch auf eine genügende Temperatur, so werden im Sinne der Gleichungen:



oder



oder auch



unter Bildung von Schwefelkupfer metallisches Zink und Blei aus ihren Sulfiden frei gemacht. Das von dem gewonnenen Metall getrennte, während des Verfahrens gebildete Schwefelkupfer lässt sich durch Oxydation des Schwefels, durch Behandlung mit einem heissen Luft- oder Sauerstoffstrome in Kupfer zurückverwandeln. (?)

Das Verfahren zur Anreicherung von Chlorzinklauge von L. Höpfner (D. R. P. Nr. 155 065) gründet sich auf die Beobachtung, dass das in Wasser nicht lösliche schwefligsaure Zink sich in heisser Chlorzinklösung leicht löst und dass die Löslichkeit mit der Concentration der Chlorzinklösung zunimmt, während das schwefligsaure Blei auch in concentrirter Chlorzinklösung unlöslich ist. Aus dieser Lösung des Zinksulfits in heisser Chlorzinklösung wird nun durch das

ebenfalls in heisser Lösung lösliche Chlorblei alles Zink in Chlorzink übergeführt, während das Blei als Bleisulfit ausfällt nach der Gleichung:



Dabei fallen sowohl das Blei wie die schweflige Säure bei, der Berechnung entsprechendem, Zusatz von Chlorblei quantitativ aus, so dass eine sehr reine Chlorzinklösung erhalten wird. Durch fortgesetzten abwechselnden oder gleichzeitigen Zusatz von Chlorblei und Zinksulfit erhält man fortgesetzt concentrirtere Chlorzinklösungen.

Verfahren zur unmittelbaren elektrolytischen Verarbeitung von oxydischen Zinkerzen (Galmeischlammern) und zinkhaltigen Abfallproducten (Flugstaub u. s. w.) ohne Anwendung eines Diaphragmas von Siemens & Halske (D. R. P. Nr. 151 988) ist dadurch gekennzeichnet, dass dem in Wasser aufgeschlammten Zinkoxyd nur ein Theil der zur Lösung alles Zinkes erforderlichen Säure zugesetzt und das Gemisch in mehreren Gefässen nacheinander in ununterbrochenem Betriebe elektrolysiert wird, zu dem Zweck, die Lösung von Cadmium, Kupfer und Eisen zu verhindern. — Die Galmeischlämme, Flugstaub u. s. w. werden in einem Rührwerk mit Wasser angemacht, dem eine zur Herauslösung des gesammten Zinkgehaltes ungenügende Menge Schwefelsäure zugesetzt ist, etwa $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ der theoretisch erforderlichen Säuremenge. Diese Mischung von Erz und Lauge wird darauf in den Elektrolysirbottichen unter Verwendung von Blei und seinen Legirungen oder anderen unlöslichen Metallen oder Kohlen u. s. w. als Anoden und von Zinkblechen als Kathoden elektrolysiert, ohne Anwendung eines Diaphragmas oder einer ähnlich wirkenden Vorrichtung. Dabei wird das Gemisch durch mechanische Rührmittel so aufgerührt, dass das Erz ständig in Suspension gehalten wird und nicht von der Lauge sich trennen und absetzen kann. Unter diesen Umständen wird nur das Zink an der Kathode gefällt, während Kupfer, Cadmium und Eisenoxyd gar nicht in Lösung gehen und somit auch nicht an der Kathode niedergeschlagen werden können. — Um die Elektrolyse ununterbrochen zu machen und in dem Elektrolyten nicht zu viel Säure entstehen zu lassen, wird die Concentration der Erzmischung so bemessen, dass sie nicht mehr als etwa 4 bis 5 Proc. Zink enthält. Ferner lässt man das Gemisch von Erz und Lauge eine Anzahl von Elektrolysirgefässen in solchem Zeitraum durchlaufen, dass es aus dem letzten Bottich fertig entzinkt bis auf den darin zu lassenden Zinksilicatgehalt austritt. Auf diese Weise werden etwa 80 bis 85 Proc. des in dem Erze enthaltenen Zinkes gewonnen. Die noch etwas Zink und freie Säure enthaltende Lauge wird danach mit so viel Wasser versetzt, dass nach etwa eintägigem Absitzen so viel Flüssigkeit von dem Erzurückstand abgehebert werden kann, wie zum Anmachen der neu zu verarbeitenden Erzmenge erforderlich ist. — Dadurch, dass die Elektrolyse in mehreren von derselben Erzmischung durchflossenen Gefässen stattfindet, wird erreicht, dass die lösende Wirkung der frei gewordenen Säure haupt-

sächlich nur im letzten Bottich sich geltend macht, während in den übrigen Bottichen ein tadelloses, von Säure nicht angefressenes Zink gewonnen und gute Stromausbeute gesichert wird. — Die in den letzten Bottichen frei werdende Säure, die kein bez. nicht genügendes Zinkoxyd zu ihrer Neutralisation vorfindet, wird bei den zinkhaltigen Erzen und Producten, die besonders für dieses Verfahren in Frage kommen, also vor allem bei Galmeischlammern, zur Bildung von Aluminiumsulfat aufgebraucht, bevor noch eine Lösung von Eisenoxyd eintritt. Ehe die von dem Erzurückstand getrennte Lauge durch Mischung mit neuem Erz zur Weiterverarbeitung wieder auf das richtige Verhältniss von Säure und Zinkoxyd gebracht werden kann, muss dieses Aluminiumsulfat aus der Lauge entfernt werden. Dies lässt sich sehr einfach und wirthschaftlich vortheilhaft durch einen Zusatz von Kaliumsulfat zu der Lösung der schwefelsauren Thonerde erreichen. Dadurch entsteht schwer löslicher Kalialaun, der sich ausscheidet und krystallisirt, ohne viel Eisen aufzunehmen. Er eignet sich als Marktwaare und deckt einen Theil der Elektrolyskosten.

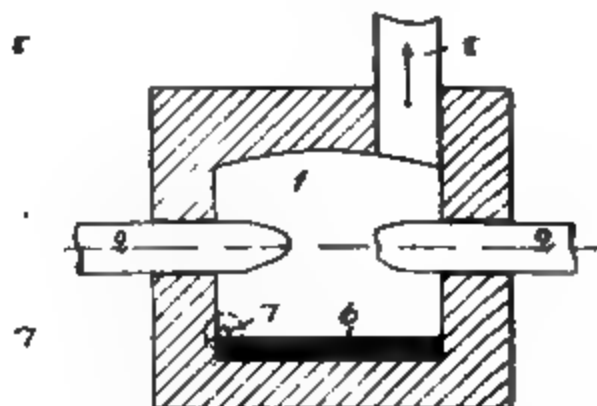
Die Retorte für die Destillation von Zink von C. W. Engels (D. R. P. Nr. 154 536) besteht aus einer Mischung von Siliciumcarbid und Thon als Bindemittel. Zur Herstellung der Gefässe wird Carborund fein zermahlen, wenn erforderlich, bis zur Staubfeinheit, und das Pulver unter Zugabe von Wasser mit einer zur Bindung hinreichenden Menge fein zertheilten Thones, der in Schamotte, Wasserglas u. s. w. Aequivalente hat, innig vermengt; das Gemenge wird in bekannter Weise geformt, am zweckmässigsten unter möglichst hohem Druck, indem alsdann eine geringere Menge Bindemittel ausreicht; der Formling wird getrocknet, was erheblich weniger Zeit wie bei Schamotte beansprucht (14 Tage etwa zu 3 Monaten), und schliesslich dem Glühprocess unterworfen. — Man erhält erheblich erhöhte Zinkausbeute bei geringerem Kohlenverbrauch in Folge der ausgezeichneten Dichtigkeit des Gefässes verbunden mit guter Wärmeleitungsfähigkeit; ganz bedeutend verlängerte Gebrauchsdauer in Folge geringen Bruches aus der hohen Festigkeit, dem hohen Widerstande gegen chemischen Angriff durch Zinkoxyd und accessorische Bestandtheile der Erze (im Falle von Zinkkrätze auch gegen Chlor) und der Fähigkeit, die periodischen starken Temperaturwechsel ohne Rissebildung zu ertragen; kleines Gefässlager und geringerer Zeitaufwand für die Gefässherstellung.

Destillation von Zink in elektrischen Strahlungsöfen. Nach G. de Laval (D. R. P. Nr. 148 439) wird fein zerriebenes oder fein gepulvertes Zinkerz mit fein gepulverter Kohle, Eisenerz (falls das Zinkerz nicht geröstet wird), Kalk u. s. w. in entsprechenden Verhältnissen gemischt. Die Mischung wird trocken ausgeführt, dann wird angefeuchtet, damit sie nicht zu sehr staubt. Die so erhaltene Mischung wird dann in einem elektrischen Strahlungsofen in geeigneter Weise, durch einen Schacht, mittels einer Transportschnecke oder dergl., so eingeführt, dass die der elektrischen Wärmequelle zugekehrte Fläche des gebildeten Haufens

durch die Einwirkung der strahlenden Wärme der elektrischen Wärmequelle und der Ofenwände bald stark erhitzt wird, das Zink nebst anderen im Erz befindlichen Metallen, wie Blei, Gold, Silber u. s. w., deren Vergasungspunkt bei der im Ofen herrschenden Temperatur erreicht worden ist, verflüchtigt werden, wobei die Reste der Beschickung schmelzen und an der Böschung des Haufens entlang und an den Fuss desselben fließen, wo sie der Hitze der Wärmequelle noch weiterhin ausgesetzt werden und Schlacke und etwa nicht verflüchtigte Metalle bilden. Die entweichenden Metaldämpfe werden in geeigneter Weise condensirt, wonach das condensirte Product zur Gewinnung von z. B. Zink in Barren weiter behandelt wird. — Zur Ausführung des Verfahrens eignet sich der Lichtbogenofen (Fig. 116 u. 117). 1 bezeichnet den Ofenraum, 2 die Elektroden, 3 einen Schacht, durch

Fig. 116.

Fig. 117.



welchen die Beschickung derart eingeführt wird, dass sie eine dem Lichtbogen zugekehrte Böschung 4 bildet. Durch die Hitze des Lichtbogens entweicht das Zink und die übrigen im Erz befindlichen, bei der vorhandenen Temperatur flüchtigen Stoffe in Form von Dämpfen von der Oberfläche der Böschung, während die Reste der Beschickung schmelzen und über die Schwelle 5 in den Sumpf 6 niederfließen, wo sie einer lebhaften Erhitzung durch die kürzere Entfernung des Lichtbogens unterworfen werden. Der Inhalt des Sumpfes wird durch das Loch 7 abgezogen. Durch den Auslass 8 entweichen die Metaldämpfe mit den bei dem Verfahren entstehenden Gasen, besonders Kohlenoxydgas, und werden dann einer Condensation und weiterer Behandlung unterworfen. Durch ununterbrochene Einführung der Beschickung und durch ununterbrochenes Abziehen der nicht verflüchtigten Bestandtheile, wie Schlacke, wird das ganze Verfahren ununterbrochen gestaltet, was dadurch ermöglicht ist, dass die Destillation der flüchtigen Bestandtheile und das Schmelzen der Rückstände in einem und demselben Ofen vor sich gehen.

Zur Verhüttung von Zinkerzen schlägt F. Kellermann (Berghzg. 1904, 369) einen viereckigen Schachtofen (Fig. 118) vor, dessen Schacht a im Lichten 1,6 m weit ist. Bei i kann die kleine Brust ganz oder theilweise geschlossen, auch durch einen Gestübedamm oder kleinen Wallstein die Schlacke beliebig gestaut werden. Hinter dem

Wallstein wird eine Mulde angebracht, um das sich bei dem Schmelzgange etwa niederschlagende Silber sammeln und zeitweise entfernen zu können. Der Gichtcylinder *c* aus starkem Eisenblech taucht 25 cm tief in den Ofenschacht, dient zum Aufgeben der Erz- und Kohlengichten

Fig. 118.

und ist an der oberen Mündung von einer gusseisernen, mit Wasser gefüllten Abschlussrinne *s* umgeben, in welche der Gichtdeckel *d* eintaucht und so abgedichtet wird. Die Ofenwand lässt um den Gichtcylinder einen 15 cm breiten und 25 cm hohen Raum *b* frei, welcher als Gasfang für die entwickelten Zinkdämpfe und Verbrennungsgase dient, welche daraus in die Vorlage *f* austreten. Das Zink condensirt sich im Tropfkasten *g*, während die Gase durch das Abzugsrohr *h* abgeleitet werden. Die Vorderseite des Tropfkastens ist mit einer Thür, die Stirn der Vorlage mit einem Deckel behufs Räumens verschliessbar. Die Schlacke fällt durch den Schlackenfall *j* in die Rösche *s*, welche in der Querachse des Ofens verläuft. Die Arbeit an der Schlackentrift geschieht durch das Arbeitsgewölbe *k*. — Die Feuerung ist hierbei durch Treppenroast *l* bewerkstelligt, welchem die Luft durch den Aschenfall *m* aus der Rösche *s* zuströmt. Durch die Sperrungen *r* wird die Circulation der Feuergase in den Kanälen *n* geregelt, welche den Ofenschacht dreimal umkreisen und durch den Fuchs *o* in den Rauchkanal *p* austreten. Behufs Regulirung der Feuerführung ist ein Rauchschieber *q* angebracht. Das mit Fluss gemöllerte Erz und das Reductionsmittel (Holzkohle oder Koks), welches auch zur Lockerhaltung der Beschickung zu dienen hat, werden an der oberen Ofenmündung aufgedichtet und gehen nach und nach nieder. Die im Verlaufe des Processes entwickelten Zinkdämpfe und Gase steigen auf, sammeln sich in dem den Gichtcylinder umgebenden Gasfang, von wo sie durch die Vorlage, in welcher das Zink condensirt

wird, entweichen, während die Schlacke in den Untertheil des Ofens fließt, von wo sie abgelassen werden oder continuirlich abfließen kann.

Verhüttung der Zinkblende. Nach C. Ritter (Z. angew. 1904, 774) lässt sich nur gemahlene Blende todtrösten. Galmei wird leichter reducirt als geröstete Blende.

Zur Trennung der Zinkblende aus Mischherzen empfiehlt D. Clark (Eng. Min. 77, 122) das Delprat'sche sog. Salzkuchenverfahren. Die Erze werden in eine mit Schwefelsäure versetzte gesättigte Lösung von rohem Natriumsulfat (salt-cakes) gebracht; Zinkblende steigt rasch auf.

Zur Trennung der Sulfide von der Gangart nach dem Verfahren von Potter empfiehlt D. Clark (Eng. Min. 78, 394) den Apparat von Goyder. Derselbe besteht aus einem rechteckigen Kasten, in welchem mehrere V-förmige Rinnen eingebaut sind. An einem Ende wird das fein zerkleinerte Erz eingetragen, steigt in der Säure in die Höhe und fällt in die daneben liegende Rinne. In allen Rinnen laufen endlose Bänder mit Kratzern, welche an dem erhöhten Ende Sulfide und Gangart getrennt austragen. In Broken Hill beschickt man mit 3 bis 3,5 Proc. Schwefelsäure, erhitzt auf 82 bis 92° und gibt die zerkleinerten „Mittelproducte“ der nassen Aufbereitung auf. Die Producte enthalten 15 bis 30 Proc. Zink, 5 bis 10 Proc. Blei und Silber. Durch das Verfahren werden 85 bis 93 Proc. des Zinks als Sulfid ausgesondert.

Zur Herstellung von Zink werden nach Salgues (Ind. électrochim. 1904, 1) die Zinkerze mit entsprechenden Flussmitteln in einem geschlossenen elektrischen Ofen geschmolzen. Die Ausführung macht Schwierigkeiten.

Metallurgie des Zinks bespricht H. Brandhorst (Z. angew. 1904, 505). Nach seinen Versuchen geschieht die Verbrennung der Blende erst bei so hoher Temperatur, dass sich kein schwefelsaures Zink bilden kann. Man hat die Ursache davon, dass die Blende eine starke Glühhitze zum Rösten erfordert, darin finden wollen, dass das bei der Verbrennung zunächst entstehende schwefelsaure Zink eine hohe Zersetzungstemperatur habe. Diese Erklärung ist nicht zutreffend. Bei den Wärmegraden, welche zum Abrösten der Blende erforderlich sind, ist schwefelsaures Zink schon zerfallen. Allerdings bildet sich aus beigemengtem Zinkoxyd, z. B. bei einem Gehalt des Erzes an Galmei in schwacher Rothglut mit den Röstgasen des Schwefelkieses schwefelsaures Zink, dieses zerfällt aber bei der zum Fertigrösten nöthigen hellen Rothglut wieder in seine Bestandtheile. Ebenso verhält sich in grösserer Menge beigefügtes schwefelsaures Zink. Immer enthält aber die geröstete Blende noch einige Procent unverändertes Schwefelzink. Das belgische Verfahren lässt 85 bis 90, vereinzelt wohl auch noch mehr Procente des in den Erzen enthaltenen Zinks gewinnen, während in Oberschlesien kaum mehr wie 65 bis 70 Proc. des Zinks erhalten werden. Bei der Zinkgewinnung können auf dreierlei Art Verluste entstehen: 1. Ein Theil des Zinks bleibt in den Muffelrückständen, in den Räumaschen;

2. ein anderer Theil tritt durch die Muffelwände in den Ofenraum oder wird auf dem Wege dahin von den Muffelwänden absorbirt; 3. ein dritter Theil wird in der Vorlage nicht condensirt, wird von den Muffelgasen fortgeführt. — Weitaus am grössten ist der Verlust in den Räumaschen. Der Verlust durch die Muffelwände beträgt kaum 1 Proc. Vielfach wird die blaue Farbe der gebrauchten Scherben für ein Maass der absorbirten Zinkmenge gehalten. Diese wird aber bedingt durch einen Gehalt an Titanoxyden, welche durch Reduction der in den meisten Thonen enthaltenen Titansäure durch den kräftig reducirenden Zinkdampf entstanden sind. Diese blaue Färbung ist durch Glühen an der Luft leicht zu zerstören, indem sich diese Oxyde wieder in Titansäure verwandeln. Man kann annehmen, dass in den oberschlesischen Betrieben diese beiden unter 2. und 3. genannten Verluste zwischen 5 und 10 Proc. des gesammten Zinks ausmachen. Es ist demnach wenig aussichtsvoll, die grossen Verluste durch Verbesserung der Vorlagen und Ballons auf ein kleines Maass herabdrücken zu wollen. — Wenn sich einzelne Zinkerze bei der Verhüttung schwerer reduciren lassen als andere, so ist die Ursache lediglich in der physikalischen Beschaffenheit zu suchen, denn es wird ein specifisch schweres aber poröses und in der Muffel porös bleibendes Material in kürzerer Zeit reducirt als ein gesintertes. Der Zinkhüttenarbeiter legt mit Recht Werth auf ein weiches und schweres Erzmaterial. Eine eisenreiche Blende verarbeitet sich auf einzelnen Hüttenwerken schlecht, d. h. ihr Zinkgehalt wird während der üblichen Destillationsdauer nur unvollständig ausgetrieben, nicht, weil ihr Eisen das Zink zurückhält, sondern weil bei manchen Röstöfen das Erz zu rasch in stärkere Glut kommt, so dass der theilweise abgebrannte Schwefelkies sintert, und dadurch die Blende weniger porös wird. — Immerhin sind diese unvermeidlichen Betriebsverluste so gross, dass es bei dem Werthe des Zinks der Mühe lohnt, sich nach Mitteln zu ihrer Beseitigung umzusehen. Setzt man voraus, dass ein Hüttenwerk jährlich 10 000 t Zink gewinnt, so betragen die auf der Hütte entstehenden Verluste 4 bis 5000 t im Werthe von 1,2 bis 2 Millionen Mark. — Bei Versuchen in grösserem Maassstabe wurde eine aufrechtstehende unten geschlossene Röhre von 1 m Länge und 15 cm l. Weite in einen Ofen so eingesetzt, dass ihr oberes offenes Ende aus dem Ofen herausragte. Dicht am Boden war ein enges Loch vorgesehen, durch welches die Schlacke obgestochen werden sollte. Zur Abführung der Zinkdämpfe diente ein 30 mm weites Rohr, welches 0,3 m über dem Boden in das Destillationsgefäss eingeführt war, und welches zugleich als Vorlage für das Zink benutzt wurde. Diese Vorlage war durch eine capellenartige Einmauerung vor der directen Berührung mit dem Feuer geschützt. Das untere Drittel des Destillationsrohres war mit losen Koksstückchen gefüllt, welche die Zinkdämpfe von den Schlacken sondern sollten. Beim Betriebe dieser Einrichtung stellte sich zunächst heraus, dass ein Verschluss der oberen Oeffnung des Rohres nicht erforderlich war; die Beschickung dichtete genügend ab. Das Einschmelzen ging ohne

Schwierigkeit vor sich. Jedoch bewirkten die beim Abstechen der Schlacke unvermeidlichen Erschütterungen jedesmal einen Bruch oder mindestens eine Lockerung der Vorlage. — Schliesslich wurde ein kleiner Flammofen benutzt, der durch eine Planrostfeuerung geheizt wurde. In diesen Ofen konnten gleichzeitig zwei Destillationsröhren betrieben werden. Die Röhren standen in Untersätzen, in denen die abfliessende Schlacke das Retorteninnere gegen den Ofenraum abdichtete. Die Zinkdämpfe wurden durch ein engeres Rohr, das durch ein Loch in dem Untersatze und ein gleiches im Gefäss des Ofens bis in die eigentliche Vorlage reichte, abgeleitet. Die Vorlage war in einer Nische unter dem Gefäss des Ofen angeordnet. In Fig. 119 bezeichnet *a* das Destillationsgefäss, *b* den Untersatz, *c* die Röhre für den Zinkdampf und *d* die

Fig. 119.

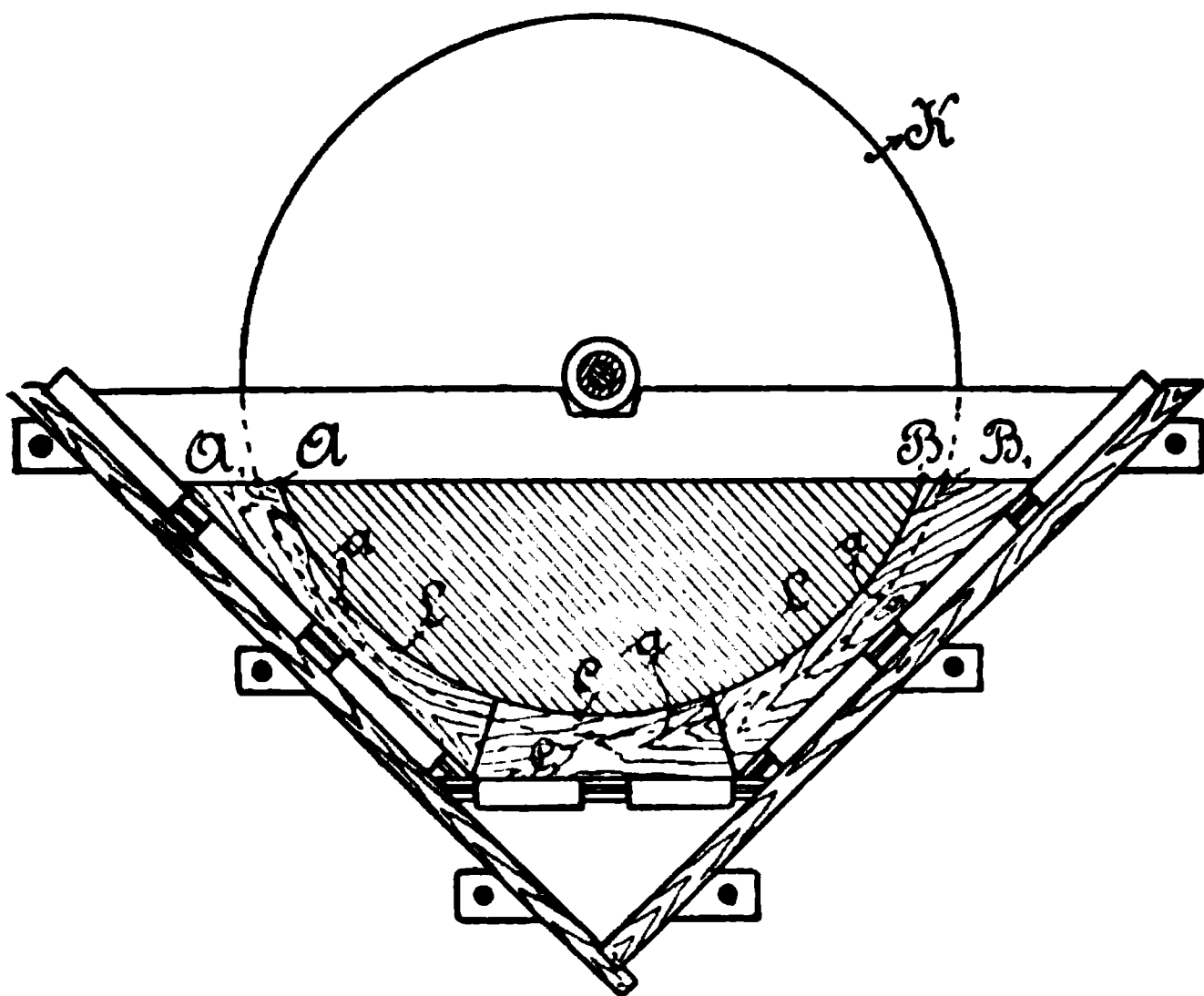
Vorlage. Das Rohr *a* war 20 bis 30 cm hoch mit nussgrossen Koksstückchen gefüllt. Das Rohr *c* war durch eine Haube gegen das Eindringen der Schlacke und Koksstückchen geschützt. Auf diese wurde die nach oben erwähnten Grundsätzen zusammengesetzte Beschickung gegeben. Eine solche bestand z. B. aus 20 Th. unvollständig gerösteter Blende, 5 Th. weissen Galmeis, 5 Th. Cinder, denen ein Zuschlag von 6 Th. Thon und 2 Th. Kalk gegeben war. Der Kalk war der innigeren Mischung wegen zu Pulver gelöscht. Die Beschickung wurde vor dem Zumischen des Cinders zur Austreibung der Feuchtigkeit geglüht und für sich sowohl, wie mit dem Cinder sorgfältig gemischt. Eine solche Beschickung, die 16,3 Proc. Zink enthielt, ergab 15 Proc. Zink nach Abrechnung des Bleies, also 92 Proc. des aufgegebenen Zinks. Die Schlacke enthielt 3 Proc. Eisen, 20 Proc. Thonerde, 48 Proc. Kieselsäure, 28 Proc. Kalk und Magnesia und 0,3 Proc. Zink. — Die Mischung schmolz gleichmässig ab und sank ohne Nachhilfe herunter in dem Maasse, wie sie einschmolz. Durch das Rohr *c* entwich ein gleichförmiger Strom von Zinkdampf und Kohlenoxyd, der in der Vorlage nur im Anfange, so lange dieselbe nicht genügend warm war, etwas Zinkstaub bildete. Später bildete sich kein Zinkstaub mehr, so dass das aus einem kleinen Loche der Vorlage entweichende Kohlenoxydgas in einem der

üblichen Ballons nichts absetzte und auch beim Brennen keine Zinkflamme gab.

Reductionstemperatur von Zinkoxyd. Nach Versuchen von A. Johnson (Eng. Min. 77, 1045) erfolgt die Reduction von Zinkoxyd mit Holzkohle bei 1022° , mit Koks bei 1029° .

Elektrische Zinkgewinnung nach dem Höpfner'schen Verfahren, wie sie 1895 bis 1898 in Förfurt a. d. Lahn im Betriebe stand, beschreibt E. Günther (Eng. Min. 75, 750). Das Rohmaterial waren Zinkabbrände von Meggen mit 10 bis 16 Proc. Zink. Die auf 1,5 mm Körnung gemahlenen Abbrände wurden mit 18 bis 20 Proc. Salz gemischt, während 20 bis 22 Stunden im Muffelofen bis 650° erhitzt. Der Ofen erhielt 45 hk Abbrände, der Kohleverbrauch 9 hk. Nach der Auslaugung der heissen Masse wurde eine unreine, 10proc. Zinklösung erhalten. Das Na_2SO_4 wurde nach Kühlung auf -5° durch Auskrystallisation, Eisen und Mangan wurden mit Chlorkalk und Marmorstaub und die übrigen elektronegativen Metalle mit Zinkstaub entfernt. Die erhaltene Lösung enthielt im Durchschnitt 22 Proc. ZnCl_2 , 22 Proc. NaCl , 0,05 bis 0,06 Proc. H_2SO_4 und Spuren von Pb, Th, und war nach Ansäuerung mit etwas Salzsäure frei von Arsensäure. — Die elektrolytischen Bäder hatten V-Form. Die Anodenräume waren von den Kathodenräumen durch Diaphragmen aus nitrirtem Tuch getrennt (Fig. 120). *a* sind die als Kathode dienenden Zinkblechscheiben, *o*

Fig 120.



eiserne Zwischenlagen zur Befestigung der rotirenden Zinkscheiben auf der Welle *c*, *b* sind die Anoden aus glasharter Kohle, *k* und *i* sind die

Stromzu- und Stromableitungen, Weissbuche ist das beste Material für Bäder, da harzreiches Holz Seifen mit Zinkchlorid gibt. Die Bäder waren terrassenförmig aufgestellt, um die Lösung von einem Bad zum andern fließen lassen zu können. Der directe Anschluss jedes einzelnen Bades an die Hauptleitung erwies sich jedoch vortheilhafter, da dann jedes einzelne Bad unabhängig von den Veränderungen des Elektrolyten in dem vorhergehenden blieb. In die Elektrolyse trat die Lösung an den Breitseiten ein, strömte also senkrecht zur Achse des Bades; sie enthielt 9,5 bis 10 Proc. Zink. Der Säuregehalt wurde auf 0,08 bis 0,12 Proc. HCl gehalten und während der Elektrolyse mussten etwa 0,03 bis 0,05 g HCl für 1 Amp.-Stunde ersetzt werden. Neutrale oder alkalische Lösungen ergaben keinen guten Zinkniederschlag. Die Zellen wurden mit 1000 Amp., entsprechend 100 Amp./qm belastet. Die Spannung betrug hierbei 3,3 bis 3,6 Volt pro Zelle und die Nutzleistung 97 Proc. Nach 30 bis 35 Tagen betrug der Zinkniederschlag 8 bis 10 hk für jedes Bad, wurde im Flammofen mit 7 bis 8 Proc. Kohle bei 1,5 bis 2 Proc. Zinkverlust zu 99,97 bis 99,98proc. Zink umgeschmolzen, die Verunreinigungen waren noch Blei (0,01 bis 0,02 Proc.) und Spuren Eisen. Das Chlor enthielt 25 bis 50 Proc. Cl und wurde in vier Chlorkalkkammern geleitet.

Zur Gewinnung von Zink und Blei aus Schwefelerzen werden diese nach Ch. Burleigh (Eng. Min. 77, 877) sorgfältig geröstet, dann mit heisser Natronlauge (25 bis 40proc.) Zink und Blei ausgelöst. Der Filterrückstand wird mit Cyanidlösung zur Gewinnung der Edelmetalle behandelt oder auch geschmolzen. Blei ohne Spuren von Zink mit 1,5 bis 1,7 Volt gefällt, so lange die Lösung reich, in Krystallen, wenn sie schwächer geworden als Schwamm, der zuletzt auf der Oberfläche schwimmt, eingeschmolzen. Während man dazu in 24 Stunden, von der Extraction an gerechnet, kommt, erfordert das Zink, namentlich bei niedriger Stromdichte, ebenso viel Tage. Zinkfällung in anderen Zellen mit 1 bis 20 Amp. auf 1 qd und 2,5 bis 7 Volt bei 0,5 qm Kathodenfläche. Mit steigender Spannung wächst der Energieverbrauch. Die Stromausbeute beträgt oft 95 Proc. Für die Anoden ist Kohle, für die Kathoden Zink am besten, Eisen am schlechtesten.

Verarbeitung gemischter Sulfide. Nach A. Beadle (Eng. Min. 77, 479) enthalten die Brocken Hill-Erze 20 bis 25 Proc. Zink, 18 Proc. Blei, 6 Proc. Eisen, 20 Proc. Schwefel, 25 Proc. Gangart und in 1 t 300 bis 450 g Silber und 3 bis 5 g Gold. Es wird empfohlen die Metalle in Chloride zu verwandeln und diese flüssig zu elektrolysieren.

Elektrolyse von Chlorzink. Nach S. Grünauer (Z. anorg. 1904, 389) schmilzt nur das mit Salmiak versetzte Chlorzink klar. Gemische von 11 bis 3 Mol. ZnCl_2 mit 1 bis 9 Mol. NH_4Cl waren alle gut elektrolysierbar und schmolzen klar. Aus keiner der Mischungen liess sich aber Zink elektrolytisch glatt abscheiden; wenn auch die Aus-

scheidung von Zinkstaub verhindert wurde, so dauerte doch die Zeit, ehe die Elektrolyse lediglich in dem Sinne der Abscheidung von Zink und Chlor verläuft, viel zu lange, als dass an eine annehmbare Stromausbeute gedacht werden könnte. Selbst das günstigste Gemisch 11 Mol. ZnCl_2 + 1 Mol. NH_4Cl , das dieselbe Zusammensetzung wie das „gut elektrolysirbare“ Chlorzink des Handels hat, zeigte ein viel längeres saures Vorstadium als das betreffende Handelsproduct. Die Ergebnisse waren um so ungünstiger, je schneller der Elektrolyt hergestellt wurde. Bei grösserem Gehalt an dem entwässernden Salmiak als 1 auf 11 Mol. ZnCl_2 verschwand er durch Elektrolyse so lange, bis er auf einen geringen gleichen Betrag gekommen war, der vielleicht beim Ausgiessen aus sublimirten Theilchen hineingelangte. Wenn demnach durch Zusammenschmelzen von Chlorzink und Salmiak kein gut elektrolysirbares Präparat zu erhalten ist, wird dieses gewonnen, wenn man Chlorzink in überschüssiger concentrirter Salzsäure löst, unter stetem Rühren eindampft und durch Behandeln mit gasförmigem Chlorwasserstoff das Chlorzink vollständig entwässert. Geht es aus dem festen in den schmelzflüssigen Zustand über, so muss man die Erhitzung verstärken, damit kein Chlorwasserstoff, der ein längeres saures Vorstadium bei der Elektrolyse geben würde, absorbirt wird. Für 40 g Chlorzink, die in 20 cc conc. Salzsäure von 1,19 spec. Gew. gelöst sind, muss die Eindampfzeit wenigstens 75 Minuten betragen, wenn der Gasstrom eine Geschwindigkeit von 350 Blasen in der Minute hat. Schon weniger als 0,78 Proc. Wasser genügen, um ein Zinkchlorid schlecht elektrolysirbar zu machen. Bei einer Gasgeschwindigkeit von weniger als 300 Blasen in der Minute erhält man unvollständige Entwässerung. — Die als Elektroden bei der Zersetzung des Chlorzinks verwendeten Kohlenstäbe müssen im Luftbade durch Anheizen auf 300 bis 350° getrocknet werden. — Bei der Elektrolyse des Chlorzinks können Stromverluste entstehen: 1. durch einen Wasser- und Salzsäuregehalt wegen der Gas-, besonders Wasserstoffentwicklung im Anfange der Elektrolyse; 2. durch Auftreten von Zinknebeln, die durch Diffusion und Wirbelbewegungen an die Anode gelangen und sich dort wieder mit dem Chlor vereinigen. Die Hauptverluste nach 1. lassen sich durch die beschriebene Entwässerungsmethode vermeiden. Man fand eine Zunahme der Ausbeute mit steigender Stromdichte, eine Abnahme mit steigender Temperatur, und zwar eine um so raschere, je mehr er sich dem Siedepunkte des Chlorzinks näherte. In beiden Fällen waren die Ausbeuten im Cylindertrog viel niedriger als im V-Troge, da bei letzterem sich die an der Anode und Kathode ausgeschiedenen Stoffe weniger mischen. Aus Schmelzen, die 1 Proc. Eisen enthalten, lässt sich dieses allmählich herauselektrolysiren; die letzten Spuren bleiben aber sehr lange im Elektrolyten. Arsen kann bei der Entwässerung im Salzsäurestrom vollständig aus der Schmelze entfernt werden. Aequimoleculare Mischungen von Chlorzink und Chlorkalium oder Chlornatrium geben höhere Stromausbeuten als reines Chlorzink, da die Nebelbildung zurückgedrängt

wird. Z. B. erhielt man eine Ausbeute von 59 Proc. bei Anwendung des Chlorkaliumgemisches gegenüber 23 Proc. beim Chlorzink allein. Ausserdem blieben die abgeschiedenen Metallkugeln in der Schmelze des Gemisches nicht so lange schweben. Man kann demnach die stark mit Kochsalz verunreinigten Chlorzinklaugen der Farbenfabriken ohne Rücksichtnahme auf organische Beimengungen durch schmelzflüssige Elektrolyse verarbeiten.

Silberhaltiges Zink. Nach K. Friedrich (Z. angew. 1904, 1636) enthält Handelszink beachtenswerthe Mengen Silber. Oberschlesisches Zink enthielt bis 30 g Silber in 1 t, Elektrolytzink von der Friedrichshütte sogar 65 g Silber.

Bestimmung des Metallgehaltes im Zinkstaub. A. Wohl (Ber. deutsch. 1904, 451) löst die Probe in Salzsäure und berechnet den entwickelten Wasserstoff aus der Druckdifferenz.

Löslichkeit des Siliciums in Zink und Blei. Nach H. Moissan und F. Siemens (Ber. deutsch. 1904, 2086) löst sich Silicium im Zink bei bedeutend niedrigerer Temperatur als im Blei. Die Löslichkeit beginnt bei 550° und beträgt bei 850° 1,6 Proc. Im Blei beginnt die Löslichkeit des Siliciums bei höherer Temperatur, nämlich bei 1100°. Bei 1400° beträgt sie nur 0,15 Proc. Bei der Siedetemperatur des Bleies endlich erreicht sie den geringen Betrag von 0,79 Proc.

Aluminium.

Zur elektrolytischen Gewinnung von Aluminium empfiehlt G. Gin (D. R. P. Nr. 148 627) ein geschmolzenes Gemenge von Natrium-Fluoraluminat und Natrium-Schwefelaluminat:



welches man durch Einwirkung von 2 Mol. Aluminiumfluorid und 6 Mol. Schwefelnatrium erhält:



Das Schwefelaluminat wird durch den Strom zersetzt:



Das frei gewordene Schwefelnatrium wirkt alsdann auf das Fluoraluminat, und es bildet sich von Neuem Schwefelaluminat, das wiederum durch den Strom zersetzt wird und so fort, bis alles Aluminium und der Schwefel ausgeschieden und das Natrium in Fluorid umgewandelt ist. — Der zweite Zersetzungs Vorgang lässt sich durch folgende Formel ausdrücken:

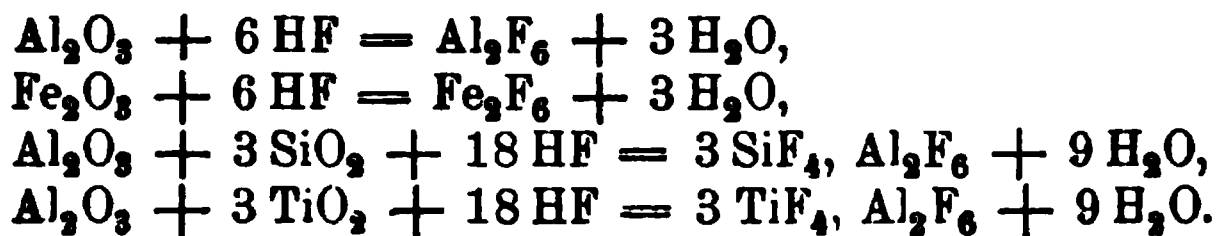


Das Gesamtergebniss aber lässt sich in folgender Gleichung zusammenfassen:

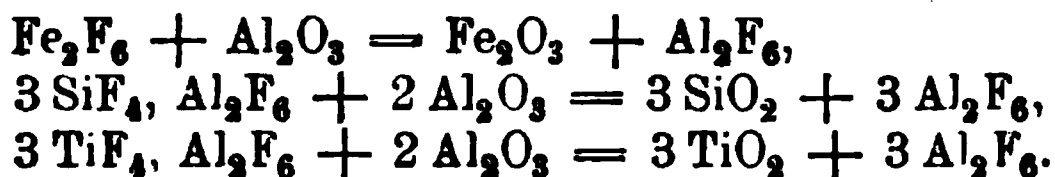


Um den Elektrolyten zum Schmelzen zu bringen und das Bad während der Elektrolyse auf einer Temperatur von etwa 850° zu er-

halten, genügt ein Gleichstrom von 5 bis 6 Volt Spannung und eine Stromdichte von 0,6 Amp. auf 1 qc. — Roher Bauxit wird getrocknet, fein gepulvert und bei gewöhnlicher Temperatur in einem Mischer mit Fluorwasserstoffsäure behandelt, so dass sich Fluoraluminium, Fluoreisen, Aluminiumfluorsilicat und Aluminiumfluortitanat bildet:



Setzt man der erhaltenen Lösung aufgeschlämmten Bauxit zu, so werden das Eisen, die Kiesel- und Titansäure nach folgenden Formeln gefällt:



Die Reactionen vollziehen sich bei gewöhnlicher Temperatur, doch kann man sie durch Erwärmen der Lösung auf ungefähr 60° beschleunigen. — Die decantirte und durch Eindampfen concentrirte Lösung liefert einen unlöslichen Niederschlag von Aluminiumfluorid, der von der Mutterlauge getrennt, vorgetrocknet und dann in einem Muffelofen durch Erhitzen auf Rothglut von Wasser befreit wird. Die Fluorwasserstoffsäure wird durch die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf das Natriumfluorid, das bei der Elektrolyse als Rückstand verbleibt, gewonnen:



Aluminium für elektrische Leitungen ist nach R. Parke (Eng. Min. 78, 357) billiger in der Anlage und Unterhaltung, macht aber Schwierigkeiten wegen der geringeren Leitfähigkeit und Reissfestigkeit im Vergleich zu Kupfer, sowie der schwierigen Löthung.

Aluminiumkupfer untersuchte W. Campbell (J. Amer. 26, 1290). Die Reihe mit 0 bis 54 Proc. Kupfer bildet eine einfache Art von Legirungen mit dem eutektischen Punkt bei ungefähr 32 Proc. Kupfer. Zwischen 0 und 32 Proc. Kupfer kommen Körner und Dendrite von Aluminium in einer sich vermehrenden Grundmasse vor. Zwischen 32 und 54 Proc. Kupfer bilden sich Krystalle Al_2Cu in der abnehmenden eutektischen Grundmasse. Von 54 Proc. Kupfer aufwärts findet man eine abnehmende Grundmasse von Al_2Cu , während ein neuer Bestandtheil in Form von Dendriten und später unregelmässigen Massen zunimmt. Die Legirungen bleiben von 78 bis 83 Proc. Kupfer homogen. Es ist unentschieden, ob der neue Bestandtheil AlCu , Al_2Cu_3 oder AlCu_2 ist.

Aluminiumblei. Nach H. Pécheux (C. r. 138, 1042) gibt Blei mit weniger als 90 Proc. Aluminium geschmolzen beim Erstarren drei Schichten, von denen die mittlere eine Legirung mit 90 bis 97 Proc. Aluminium ist. Legirungen mit 93, 95 und 98 Proc. Aluminium ver-

lieren beim Umschmelzen Aluminium. Sie sind widerstandsfähig gegen Wasser selbst bei 100° und werden nur wenig angegriffen von verdünnten, selbst heissen Säuren und käuflicher concentrirter Salpetersäure.

Die Aluminiumlegirung von A. Manhardt (D. R. P. Nr. 152 784) wird hergestellt aus ungefähr:

Aluminium	83,333 Th.
Zinn	10,033 „
Antimon	0,167 „
Phosphor	0,075 „
Kupfer	6,250 „
Magnesium	0,050 „
Doppelkohlensaures Natron	0,050 „
Schwefel	0,033 „

Zinn, Antimon, Phosphor, Kupfer und Magnesium werden zusammengeschmolzen, dann wird das Aluminium nach und nach eingetragen. Ist die ganze Masse geschmolzen und gleichmässig verrührt, so wird erst das doppelkohlensaure Natron und der Schwefel zugerührt und noch kurze Zeit weiter erhitzt. Phosphor, Schwefel und doppelkohlensaures Natron bewirken hierbei die Reinigung der Legirung; die schlackenbildende Wirkung des Phosphors ist hierbei die bekannte, der Schwefel jedoch verhindert hierbei das Schwärzen der Legirung bez. bewirkt, dass die vorher schwärzlichgraue Masse eine helle, silberweisse Farbe annimmt.

Aluminium-Nickel-Titanlegirung der Centralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen (D. R. P. Nr. 154 485) soll dichten, porenfreien Guss geben, anscheinend in Folge der Bildung einer Titan-Aluminiumverbindung von der Formel $TiAl_4$, welche sich als dünne Stäbchen in der noch flüssigen Nickel-Aluminiumgrundmasse abscheidet, den Anstoss für die Erstarrung der letzteren gibt und somit auf eine gleichzeitige und gleichmässige Schwindung der ganzen Metallmasse einwirkt. Als werthvoll haben sich beispielsweise die Legirungen: Aluminium-Nickel-Titan mit einem Gehalt bis zu 1,5 Th. Titan erwiesen. Grosse Zähigkeit und Festigkeit zeigt beispielsweise neben dichtem, porenfreiem Guss die Legirung aus: 97,6 Th. Aluminium, 2,0 Th. Nickel und 0,4 Th. Titan.

Aluminiumbronze zur Herstellung von Rakeln von Vogt & Cp. (D. R. P. Nr. 146 985) hat folgende Zusammensetzung:

Kupfer	86,0 bis 89,0 Th.
Aluminium	12,5 „ 7,5 „
Blei	1,0 „ 2,0 „
Mangan	0,5 „ 1,5 „

Löthen von Aluminium bez. aluminiumreichen Legirungen. Nach M. Tomellini (D. R. P. Nr. 151 241) wird mit der Erhitzung der Löthstelle und des Lothes zugleich ein aus Kupfer oder kupferreicher Legirung bestehendes stabförmiges Werkzeug erwärmt. Dieses gibt, während es zur Vertheilung des Lothes dient, eine geringe Menge seines Materials an das Loth ab, so dass erst im Augenblicke des Verlöthens

eine Legirung gebildet wird, durch welche die Haltbarkeit und Widerstandsfähigkeit der Löthverbindung bedingt ist.

Löthen von Metallen auf Aluminium oder auch von Aluminium auf Aluminium. Nach Ch. Sørensen (D. R. P. Nr. 152 241) wird der Aluminiumgegenstand, auf den das betreffende Metall oder das betreffende Stück Aluminium aufgelöthet werden soll, nach dem Reinigen mit Salzsäure mit Chlorkalium bedeckt und dann so lange erhitzt, bis letzteres ins Schmelzen geräth, wonach dann das Aluminium mit Zinn bestrichen und auf bekannte Weise mit den anderen Metallen oder Aluminium verlöthet wird. Unter Umständen wird nicht nur das eine der miteinander zu verlöthenden Metallstücke, sondern es werden beide nach dem Reinigen mit Salzsäure, mit Chlorkalium und Zinn behandelt.

Zum Schweissen von Aluminium werden nach Cowper-Coles (Electro Chemist 1903, 240) die Theile durch eine Flamme erhitzt, dann zusammengepresst und sofort mit Wasser gekühlt.

Um den Angriff des Aluminiums durch Salzsäure oder Chlornatrium zu mässigen, wird es nach Burgess (Elektr. Ind. 1904, 129) in saure Natriumphosphatlösung als Anode getaucht.

Sonstige Metalle.

Zur Wiedergewinnung des Zinns aus Weissblechabfällen wird nach Th. Twynam (D. R. P. Nr. 150 444) in eine starke Kochsalzlösung feinkörniges Kokspulver eingeührt, bis man einen dickflüssigen Brei erhält. In diesen Brei werden die Weissblechabfälle eingetaucht und sofort wieder herausgenommen, wobei ihrer ganzen Oberfläche eine Schicht feuchten Kokspulvers anhaftet. Die so behandelten Blechstücke werden der freien Luft ausgesetzt; das an dem Blech haftende Zinn wird durch die bedeckende Schicht abgefressen. Die Abfälle werden hierauf in Wasser abgespült und können als reines Schmelzeisen Verwendung finden. Das in den Koksbrei übergegangene Zinn macht sich durch eine milchige Färbung des Spülwassers kenntlich und kann aus diesem zurückgewonnen werden. Zur Erzielung eines besseren Ergebnisses können die mit Brei überzogenen Blechstücke noch mit Kokspulver bestreut werden. Das Kochsalz kann durch andere Chloride, z. B. Kaliumchlorid, ersetzt werden.

Zur elektrolytischen Gewinnung von reinem Zinn verwendet H. Mennicke (D. R. P. Nr. 152 989) als Elektrolyt eine Lösung von Zinnchlorid, der man zur Erhöhung der Leitfähigkeit und um den Angriff des Zinns der Anodenmaterialien zu erleichtern, mehr Ammoniumchlorid, als zur Bildung des Doppelsalzes $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ nöthig ist, zusetzt. Die Anwendung dieses oder eines anderen Ammoniumdoppelsalzes begünstigt auch die Abscheidung des Zinns in silberweissem, schön krystallinischem Zustande. Bei der Elektrolyse frei werdendes Ammoniak wird durch organische Säuren gebunden, die unter Einwirkung des elektrischen Stromes sich unter Entwicklung von Kohlensäure zer-

setzen. Zugleich entstehen oder müssen zugegen sein andere organische Säuren, die auf die Fremdmetalle lösend wirken. Dann erhält man z. B. Bleiacetat, welches sich bei der Elektrolyse zu basischem Acetat umsetzt. Die gleichzeitig elektrolytisch entwickelte Kohlensäure verbindet sich mit den Bleisalzen zu unlöslichem, neutralem oder basischem Bleicarbonat. Dabei muss die Temperatur des Elektrolyten mindestens 50° betragen. Von organischen Säuren eignen sich zu dem angegebenen Zwecke besonders Milchsäure, Bernsteinsäure, Oxalsäure, Äpfelsäure, Oxy-Buttersäuren und andere. Sehr gut geeignet sind solche Säuren, die als Abfallproducte aus Sauerkraut-, Conserven- u. s. w. Fabriken direct in wässriger Lösung zu erhalten sind. Oxalsäure wird nicht in solcher Menge zugesetzt, dass Doppeloxalate entstehen können. Der Elektrolyt regenerirt sich durch den elektrolytischen Process von selbst. Man kann ihn aber auch durch einfaches Eindampfen auf Zinnsalze, Beizen u. s. w. verarbeiten.

Zur elektrolytischen Darstellung von Erdalkalimetallen wird nach Elektrochemische Werke (D. R. P. Nr. 155433) das an der Kathode entstehende Metall mit Hilfe der ersteren stetig aus der Schmelze entfernt, wobei das gebildete Metall allmählich erstarrt und dann selbst die Rolle der Kathode übernimmt. Zugleich bedeckt sich das erstarrte Metall durch Adhäsion mit einer dünnen Schicht des Elektrolyten, wodurch dasselbe vor jeder Oxydation durch den Luftsauerstoff geschützt wird. Bei dieser Arbeitsweise wird das gebildete Metall, so wie dasselbe auftritt, aus der Schmelze entfernt und abgekühlt, so dass die Verluste durch Auflösung desselben in dem Elektrolyten praktisch beseitigt sind. — Soll nach diesem Verfahren beispielsweise metallisches Calcium hergestellt werden, so wird Calciumchlorid oder ein anderes geeignetes Calciumsalz entwässert und geschmolzen und die schmelzflüssige Masse in ein Elektrolysirgefäß gegossen. Die Kathode wird an ihrem unteren Ende wagrecht gestaltet und taucht dann nur mit dieser ebenen Fläche in das Schmelzniveau (Berührungselektrode). Die Grösse der wirksamen Kathodenfläche ergibt sich aus der bekannten Stromdichte. Kurze Zeit nach Stromschluss entsteht an der Berührungskathode ein Tropfen geschmolzenen Calciums. Sobald dies

Fig. 121.

bemerkt wird, entfernt man langsam und gleichmässig die Kathode von der Oberfläche der Schmelze, wobei sich das gebildete Calcium als metallische Säule nachzieht. Um das erste Anhaften des Metalles und das Erstarren desselben an der Kathode zu erleichtern, ist es vorthailhaft, die Temperatur an der wirksamen Kathodenfläche nicht zu hoch steigen zu lassen. Sobald das erste Calciummetall in Form eines an der Kathode erstarrten Säulchens gebildet ist, übernimmt dasselbe die Rolle dieser Elektrode; der zu Beginn des Processes hierzu dienende Leiter besorgt nunmehr nur die Stromzuführung und die mechanische Befestigung der gebildeten Calciumelektrode. Fig. 121

verdeutlicht die Verhältnisse, welche kurze Zeit nach Beginn der Elektrolyse herrschen. Die Elektrode *a*, welche ursprünglich das Schmelzniveau *b* berührte, ist von diesem bereits um die Höhe der Calciumsäule *c* entfernt worden, welche letztere von einer dünnen Hülle *d* aus erstarrtem Elektrolyten schützend umgeben ist. — Nach Rathenau (Z. Elektr. 1904, 508) bewährt sich das Verfahren.

Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Calcium aus Calciumchlorid von O. Ruff und W. Plato (D. R. P. Nr. 153 731) ist dadurch gekennzeichnet, dass das Calciumchlorid im Gemisch mit anderen Calciumsalzen, z. B. Calciumfluorid, zur Verwendung kommt. 1 k Calciumchlorid und 165 g Calciumfluorid (oder entsprechende Mengen Calciumsulfat, Calciumbromid u. s. w.) werden in einem Zersetzungsbehälter z. B. durch Wechselstromheizung eingeschmolzen (der Schmelzpunkt dieses Gemisches liegt bei etwa 655°) und der Elektrolyse unterworfen. Als negativer Pol dient eine oder mehrere Eisenelektroden, deren Stärke den Stromverhältnissen so angemessen ist, dass sie am Ende nicht zur hellen Weissglut kommen können, als positiver Pol dient eine Kohlenelektrode. Zur Trennung der beiden Elektroden dient eine bis zur Oberfläche der Schmelze eingetauchte Eisenwand.

Zur Herstellung von Calcium aus Chlorcalcium berührt nach Suter und Redlich (Engl. Pat. 1903 Nr. 20 655) die senkrechte Kathode im Anfange der Elektrolyse mit ihrem unteren Ende gerade die Oberfläche der Schmelze. Hat sich etwas Calcium an diesem Ende abgesetzt, so wird die Elektrode etwas gehoben, so dass jetzt die untere Fläche des Metallklümpchens Contact mit der Schmelze hat, u. s. f. (Vgl. S. 266.)

Das Verfahren zur Herstellung von Natrium durch Elektrolyse der Cassel Gold Extracting Comp. (D. R. P. Nr. 149 558) besteht darin, dass man die bei der Elektrolyse entstehenden Zersetzungsproducte (Natrium, Sauerstoff und Wasser) durch ein poröses Diaphragma an der Wiedervereinigung hindert. Das Diaphragma soll aus Thonerde (Al_2O_3) oder aus Natriumaluminat ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$) oder einem Gemische beider Stoffe hergestellt werden. — Natriumhydrat wird in einem geeigneten Gefässe im Fluss erhalten und ein elektrischer Strom durch die Masse geleitet. Zwischen den Elektroden wird das Diaphragma so angeordnet, dass der die Kathode umgebende Elektrolyt daran gehindert ist, sich mit dem die Anode umgebenden Elektrolyten zu vermischen. — Man vermischt die Thonerde oder das Natriumaluminat mit Wasser und gibt der Masse durch Formen oder Pressen die gewünschte Gestalt. Man kann dann die fertigen Diaphragmen bei einer niedrigen Temperatur zur Austreibung des Wassers trocknen, so dass die Masse weder schmilzt noch verglast. — Bei der bisherigen Darstellung von Natrium durch elektrische Zersetzung von Natriumhydrat blieb das an der Anode gebildete Wasser in dem Elektrolyten zurück. Unter diesen Umständen wirkt das ganze Wasser oder ein grosser Theil desselben auf das an der

Kathode abgeschiedene Natrium ein, indem es etwa die Hälfte des Natriums in Natriumhydrat zurückverwandelt. Im Gegensatz hierzu löst sich bei dem vorliegenden Verfahren das sich an der Anode bildende Wasser im geschmolzenen, in der Anodenabtheilung befindlichen Natriumhydrat auf. Da dieses Wasser wegen des Vorhandenseins eines Diaphragmas nicht auf das an der Kathode gebildete Natrium einwirken kann, so sammelt es sich in dem anodischen Elektrolyten an und bildet eine Lösung von Wasser in geschmolzenem Natriumhydrat, bis die Concentration dieser Lösung und ihr Dampfdruck so weit gestiegen ist, dass das Wasser an der Oberfläche der Lösung ebenso schnell verdampft, wie es an der Anode gebildet wird. Die Verdampfungsgeschwindigkeit kann beschleunigt werden, wenn man die mit der Lösung in Berührung stehende Luft dadurch verhältnissmässig trocken hält, dass man für einen schnellen Luftwechsel über der Lösung sorgt oder besser noch, dass man durch die Lösung einen Luftstrom hindurchleitet, wodurch die Verdampfungsoberfläche bedeutend vergrössert wird. Hierdurch wird die Concentration der Lösung von Wasser in Natriumhydrat, die sich in der Anodenabtheilung befindet, sehr niedrig gehalten und das Bestreben des Wassers, durch das Diaphragma hindurch in die Kathodenabtheilung zu diffundiren, entsprechend vermindert.

Die elektrolytische Fällung des Palladiums geschieht nach R. Amberg (Z. Elektr. 1904, 386) mit rotirender Elektrode.

Darstellung von schwer schmelzbaren, oxydfreien Metallen, insbesondere der Metalle der seltenen Erden, durch Reduction von in feinster Vertheilung befindlichen Oxyden oder anderen Metallverbindungen in einer Wasserstoff- oder Stickstoffatmosphäre mittels im Ueberschuss vorhandenen Magnesiums o. dgl. Nach Angabe der Elektrodon-Gesellschaft (D. R. P. Nr. 154 691) wird die Reduction durch Zuleitung fremder Wärme, z. B. mittels des elektrischen Stromes, etwa bei der Temperatur des elektrischen Lichtbogens durchgeführt, die reducirte Masse wird gereinigt, getrocknet und schliesslich erwärmt, wobei die atmosphärische Luft abgeschlossen und gleichzeitig für die Absaugung oder chemische Bindung der durch die Erwärmung abgespaltenen Gase Sorge getragen ist. — Die verwendete Vorrichtung besteht im Wesentlichen aus einem starkwandigen Rohr *a* (Fig. 122) aus Porzellan. Dieses Rohr *a* ist an beiden Enden mittels Elektroden *c* und gegebenenfalls noch durch eine besondere Packung *d* gegen das Eindringen atmosphärischer Luft gesichert. An den beiden entgegengesetzten Enden des Hohlraumes *b* münden in denselben je ein Kanal *e* und *f*, welche mit Röhren *g* und *h* gasdicht verbunden sind. Diese können durch Hähne *ik* und *lm* abgesperrt werden. Der Zwischenraum zwischen den Hähnen *ik* und *lm* einschliesslich des von den Elektroden *c* freigelassenen Theiles des Kanals *b* besitzt einen ganz bestimmten Cubikinhalt. — Soll mit Hilfe dieser Vorrichtung z. B. Zirkoniummetall hergestellt werden, dann wird Zirkondioxyd in feinster Vertheilung mit Magnesium im Ueberschuss gemischt, und die Mischung in einer Wasserstoffatmosphäre unter

höchster äusserer Wärmezuführung verbrannt. Das Ergebniss ist Zirkonhydrid und Magnesia. Diese letztere wird mittels verdünnter Salzsäure gelöst und das dadurch entstandene

Fig. 122.

Chlormagnesium sowie etwa noch vorhandene Salzsäure durch Waschen beseitigt. Das Zirkonhydrid aber wird bei mässiger, höchstens 250° betragender Temperatur getrocknet. Darauf wird es nach Entfernung der einen Elektrode *c* des Rohres *b* in dieses gebracht und festgestampft, so dass sein ganzer Innenraum ausgefüllt wird. Dann setzt

man die herausgenommene Elektrode *c* wieder ein, dichtet das Rohr gut ab und evacuirt den Innenraum desselben. Schliesslich wird durch die von einem Gasbrenner *n* ausgehende Flamme oder in irgend einer anderen Weise eine äussere Erwärmung des Rohres *b* bewirkt. An Stelle der Erwärmung durch die Flamme oder gleichzeitig damit wird ein Strom von geeigneter Stromdichte durch die Elektroden *c* geschickt. Die Erwärmung des Zirkonhydrids wird so weit getrieben, bis der gesammte Wasserstoff desselben abgespalten ist, für welchen, falls er nicht abgezogen oder sonstwie gebunden wird, eine äquivalente Menge Sauerstoff zwecks Bindung desselben in das Rohr geschickt werden muss.

Herstellung homogener Körper aus Tantalmetall oder anderen schwer schmelzbaren Metallen. Nach Siemens & Halske (D. R. P. Nr. 152 848) wird das auf beliebigem Wege hergestellte Metallpulver zunächst durch Zusammenpressen oder Zusammensintern zu einem hinreichend festen Körper vereinigt und hierauf durch Hindurchleiten eines elektrischen Stromes im Vacuum oder indifferenten Umgebung bis zum Schmelzen erhitzt.

Reinigen von Tantalmetall nach Siemens & Halske A.-G. (D. R. P. Nr. 155 548). Das in bekannter Weise, z. B. mittels Natrium durch Reduction gewonnene Tantalmetall enthält in der Regel noch nichtmetallische Beimengungen, z. B. Oxyde. Von solchen insbesondere aus Tantaloxyden bestehenden Beimengungen lässt sich das

Tantalmetall dadurch befreien, dass das oxydhaltige Gemenge in einem elektrischen Ofen unter Einhaltung gewisser Bedingungen erhitzt wird. — Da das Tantalmetall bei hoher Temperatur fast mit allen bekannten Stoffen in Reaction tritt, erfolgt die Ausführung am besten im Vacuum. Die Bildung des Lichtbogens darf nicht zwischen Kohleelektroden erfolgen, da sich sonst sofort Tantalcarbid bilden würde. Dagegen sind metallische Elektroden sehr gut verwendbar, insbesondere solche aus Tantalmetall. Die Anordnung kann etwa so getroffen werden, dass aus dem verunreinigten Metallpulver Stäbe oder Körper von anderer geeigneter Form gepresst werden oder dass das verunreinigte Metall in einem feuerfesten Tiegel eingestampft wird. Ein solcher Tiegel kann beispielsweise aus Magnesia oder aus Thoroxyd bestehen und innen mit einem leitenden Belag, z. B. aus Tantalmetall, ausgekleidet sein. Der aus dem verunreinigten Metall hergestellte Körper oder der Tiegelinhalt wird nun mit der einen Stromzuleitung verbunden, am besten so, dass er die Anode einer Gleichstromquelle bildet. Als Kathode wird ein Stab aus Tantalmetall verwendet, der vortheilhaft möglichst gross bemessen wird, um das Abschmelzen im Lichtbogen zu verhindern. Diese Einrichtung wird in einem mit der Luftpumpe in Verbindung stehenden Behälter untergebracht, der entweder ganz aus Glas besteht oder mit einem Beobachtungsfenster aus Glas o. dgl. versehen ist. Die Kathode wird so angeordnet, dass sie auch nach Herstellung des Vacuums in dem Behälter von aussen bewegt werden kann. Der Arbeitsvorgang vollzieht sich in der Weise, dass nach genügendem Auspumpen des Behälters die bewegliche Elektrode (Kathode) der zu reinigenden Tantalmasse zur Bildung des Lichtbogens genähert und nach Bildung des Lichtbogens über die Oberfläche der zu reinigenden Masse so bewegt wird, dass nacheinander die sämtlichen Theile der Masse bis zum Schmelzen des Tantalmetalls erhitzt und der Sauerstoff oder die Oxyde ausgetrieben werden. Man erhält auf diese Weise einen blasenfreien, homogenen, metallisch reinen Schmelzkörper, der sich leicht verarbeiten lässt.

Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Vanadin und dessen Legirungen von G. Gin (D. R. P. Nr. 153 619) ist dadurch gekennzeichnet, dass in Gegenwart von geschmolzenem Fluorcalcium aus einem innigen Gemisch von Vanadinoxid und Kohle bestehende Anoden zur Anwendung kommen, wobei zur Einleitung und Fortgang der Elektrolyse in das Fluorcalciumbad zeitweilig kleine Mengen eines leicht zersetzbaren Metallfluorides eingeführt werden. — Das in bekannter Weise durch Glühen von Vanadinsäure in Gegenwart von Kohlenstoff gebildete Vanadintrioxid wird mit fein zertheilter Kohle, z. B. Retortenkohle, vermischt. Hierauf setzt man eine genügende Menge heissen Theers hinzu und erhält durch Kneten und Mischen in einem von aussen beheizten Behälter eine homogene plastische Masse. Diese Masse wird in einer Mahlvorrichtung mit Hilfe schwerer stählerner Mahlscheiben zerdrückt, alsdann gestampft und schliesslich mittels einer Strangpresse zu prismatischen oder cylindrischen, hohlen oder vollen Stäben geformt,

die unter Luftabschluss bei hoher Hitze geglüht werden. Die fertigen Stäbe bewahrt man bis zum Zeitpunkte ihres Verbrauchs vor Luft und Feuchtigkeit geschützt auf. Man kann die Elektroden auch durch unmittelbare Pressung von Vanadinsäure, die bei hoher Temperatur in Gegenwart von Kohle zu Vanadinoxid reducirt wird, herstellen. Da aber der Sauerstoff und Kohlenstoff zufolge Anwendung höherer Oxydationsstufen ausgeschieden wird, so erhält man ein poröses, weniger dichtes Endproduct, dessen elektrischer Leitungswiderstand viel grösser ist. Die Ofenanode besteht aus einem Bündel der in der beschriebenen Weise hergestellten Stäbe. Als negativer Pol dient ein Stahlblock. — Die äusserst hohe Schmelztemperatur des Vanadins und seiner hochprocentigen Legirungen erfordert nun die Beobachtung gewisser Maassregeln. So muss für Legirungen mit einem Vanadinegehalt von mehr als 25 Proc. der Kathodenquerschnitt bedeutend kleiner sein als die wirksame Anodenoberfläche. Die günstigste Stromdichte zur Erhaltung eines hinreichend flüssigen Bades und Erzielung eines guten Endergebnisses beträgt auf 1 qm für die Anode 2 Amp. und 6 Amp. für die Kathode. Die Spannung schwankt zwischen 10 und 15 Volt. — Das in das schmelzflüssige Fluorcalciumbad bei Beginn des Verfahrens eingeführte Eisenfluorid dient nur zur Einleitung der Elektrolyse des Vanadins. Man ist indessen genöthigt, da eine gewisse Menge Fluor dadurch verloren geht, dass es mit dem in der Anode enthaltenen überschüssigen Kohlenstoff gasförmigen Fluorkohlenstoff bildet, diesen Verlust wieder auszugleichen, indem man von Zeit zu Zeit in das Bad kleine Mengen Eisenfluorid einbringt. Das zur Aufnahme des Vanadins dienende Eisen wird im metallischen Zustande, in kleinen Mengen auf einmal und nach jedem Abstich von Vanadineisen eingeführt. Bringt man kein Eisen in das Bad, so erhält man nahezu reines Vanadin, dessen Abstich äusserst schwierig ist, so dass man es in festem Zustande aus dem Ofen entfernen muss.

Zur elektrolytischen Gewinnung von Titan wird nach W. Borchers und W. Huppertz (D. R. P. Nr. 150 557) Chlorcalcium der Elektrolyse unterworfen; während der Elektrolyse wird das zu reducirende Titanoxid in die Schmelze so eingetragen, dass es möglichst unmittelbar mit der Kathode in Berührung kommt. Statt dieses Oxyd erst während der Elektrolyse einzutragen, kann man es schon beim Zusammenstellen der erwähnten Apparate in die Umgebung der Kathode einstampfen, um dann die Elektrolyse der geschmolzenen Erdalkalihalogenosalze in bekannter Weise zu beginnen. Die Elektrolyse wird nun so lange fortgesetzt, bis man nach der aufgewendeten Strommenge annehmen kann, dass alles eingetragene Titanoxid durch das muthmaasslich primär elektrolytisch abgeschiedene Erdalkalimetall zu Titan reducirt worden ist, und bis die Menge des aus dem eingetragenen Oxyde reducirten Titans so gross geworden ist, dass mit Rücksicht auf Verhinderung von Stromverlusten durch Wiederauflösung etwa mit der Anode in Berührung kommenden Titans eine Unterbrechung des Betriebes geboten erscheint. Nach Beendigung dieser Arbeit liegt eine Schmelze vor, be-

stehend aus noch unzersetztem Erdalkalihalogensalz, Erdalkalioxyd, Titan, geringen Mengen von Erdalkalimetall und bei unrichtig geführter Elektrolyse auch noch unzersetztem Oxyde. Das Titan ist in der Schmelze in Pulverform vertheilt, und zwar der Hauptmenge nach in den unteren Schichten der Schmelze.

Verhütten von Quecksilbererzen. Nach A. Harpf (Z. angew. 1904, 1420) wird der Idrianer Schüttofen¹⁾ für Feinerze fast ausschliesslich verwendet, Schachtöfen für Stückerze. Der Fortschaufelungs-Ofen wird in Idria nur für jene Erze und Zeuge für unentbehrlich gehalten, welche entweder staubförmig sind oder leicht zerfallen und daher viel Flugstaub geben. So z. B. werden dort alte, noch Quecksilber führende Haldenrückstände, die sehr viel Staub enthalten, in Fortschaufeln zu gute gemacht.

Elektrolytische Gewinnung von Zinn aus Weissblechabfällen. Nach H. W. Hemingway (Elektricien 28, 48) wird das Zinn durch eine Ferrisulfatlösung oder in einer Lösung von Natriumnitrat, der Schwefelsäure zugesetzt worden ist, gelöst und dann unter Anwendung einer Kupferkathode und einer Eisenanode elektrolytisch niedergeschlagen.

Elektrolytische Gewinnung des Zinns. J. Kerschaw (Elektr. Rev. 44, 939) hält die Entzinnung der Weissblechabfälle in alkalischer Lösung für vortheilhafter als in saurer.

Zur Prüfung der Zinnerze wird in Cornwall das Vanningverfahren verwendet. Nach R. Pearce (Eng. Min. 77, 116) ergibt dieses etwa 20 Proc. zu wenig. — Zinnerzeanalyse bespricht J. S. C. Wells (Eng. Min. 77, 957). — Zinnprobe nach J. H. Collins (das. S. 928).

Bestimmung von Zinn im Weissblech. Wenn man nach H. Angenot (Z. angew. 1904, 521) Stücke von verzinnem Eisenblech mit Natriumsuperoxyd erhitzt, so geht das Zinn in Natriumstannat über. Dieses wird gelöst und kann dann durch Schwefelsäure als Zinnhydroxyd gefällt und schliesslich in Zinndioxyd übergeführt werden.

Zur Abscheidung von Antimon aus Schwefelantimon wird nach N. C. Cookson (D. R. P. Nr. 148 894) in ein Bad von geschmolzenem Schwefelantimon eingetragen. Der Ofen wird zunächst geschlossen, um den Luftzutritt in das Innere des Ofens möglichst zu verhindern. Alsdann lässt man das Erz von der Decke des Ofens aus durch einen Trichter herabfallen, so dass es durch das Herabfallen in die geschmolzene Eisensulfidmasse eintaucht und nicht nur darauf schwimmt. Die Schmelzung tritt sehr rasch ein, ohne dass eine wesentliche Oxydation oder Verflüchtigung erfolgt. Die Mischung kann alsdann in geeigneter Weise umgerührt werden unter Weiterbeheizung des Ofens. — Sobald das Antimonerz in dem Eisensulfidbad geschmolzen ist, wird metallisches

1) Vgl. F. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie Bd. 1, S. 324 (Leipzig 1900).

Eisen hinzugefügt, und zwar in einer Menge, die gerade ausreicht, um den Schwefelgehalt des Antimonerzes zu binden. Alsdann lässt man das hierdurch ausgeschiedene Antimon in üblicher Weise aus dem Ofen ablaufen. Die Schlacke oder ähnliche Bestandtheile, die sich auf der Oberfläche des Eisensulfids angesammelt haben, werden abgeschöpft, und der Ueberschuss an Eisensulfid über die für die nächste Beschickung erforderliche Menge wird entfernt.

Anodisches Verhalten von Zinn, Antimon und Wismuth. Nach K. Elbs und H. Thümmel (Z. Elektr. 1904, 364) geht in den Elektrolyten Natriumchlorid, Natriumsulfat, Salz- und Schwefelsäure das Zinn stets zum weitaus grössten Theil zweiwerthig anodisch in Lösung. Von den obigen Elektrolyten eignen sich für Antimon als Lösungsanode nur Natriumchlorid und Salzsäure als Elektrolyte. Es entstehen ausschliesslich Verbindungen des dreiwerthigen Antimons. Das Wismuth verhält sich als Anode dem Antimon ähnlich; es bilden sich nur Verbindungen des dreiwerthigen Wismuths.

Die Bestimmung des Antimons als Trisulfid ist nach A. Gutbier und G. Brunner (Z. angew. 1904, 1137) leicht, bequem und mit den einfachsten Hilfsmitteln auszuführen.

Die Abscheidung des Schwefels aus Schwefelerzen geschieht nach Ch. Shaw (D. R. P. Nr. 139 715) durch Rösten der Erze unter Zuschlag von Einfachschwefelalkalien oder von bei Erhitzung Einfachschwefelalkali bildenden Stoffen und nachfolgend bewirkte Selbstoxydation an der Luft. Dabei wird Kohle im Ueberschuss zugesetzt und die Masse auf etwa 400 bis 450° erhitzt zu dem Zweck, die Bildung von Polysulfiden zu verhindern und das Eisen in Oxyd (Fe_2O_3) überzuführen.

Elektrolytische Abscheidung wasserzersetzer Metalle aus ihren Salzlösungen. Nach A. Siemens (Z. anorg. 1904, 249) lässt sich Magnesium mit Nickel zusammen aus wässriger Lösung metallisch ausscheiden. Der Elektrolyt muss an Magnesiumsalz hoch concentrirt sein. Bei geringer Concentration erfolgt durch Elektrolyse eine Trennung beider Metalle. An Stelle des Nickels kann Kobalt treten. Aluminium und die Erdalkalien lassen sich nicht gemeinsam mit Schwermetallen aus Wasserlösungen gewinnen. Mit Nickel und Zinn lassen sich Alkalien in geringen Mengen ausscheiden. Bei diesen Abscheidungen werden keine Legirungen von bestimmter Zusammensetzung, sondern Lösungen des Leichtmetalles im Schwermetalle erhalten, wofür die hohen Potentiale der Niederschläge Beweis liefern. Nickelmagnesiumsulfat bildet in wässrigen Lösungen keine complexen Ionen. Die Alkalien und Erdalkalien, mit Ausnahme des Magnesiums, Aluminiums und Berylliums, lassen sich aus ihren Salzen in Acetonlösung zu Metall reduciren.

Das Verhalten der Alkali- und Erdalkalimetalle zu Chloriden prüfte L. Stockem (Metallurg. 1904, 20). Wird Natrium mit Chlornatrium geschmolzen, so wird viel weniger Natrium gelöst, als zu einer Subchloridbildung erforderlich wäre. Unter erhöhtem Druck

nimmt Natriumchlorid zwar etwas mehr Natrium auf als bei Atmosphärendruck, behält es aber beim Abkühlen nicht in Lösung. Da die Schmelze mit dem dazwischen abgeschiedenen Metall zusammen nicht so viel Natrium enthielt, als zu einer Chlorürbildung erforderlich war, scheint eine Chlorürbildung hierbei nicht einzutreten. — Bei der elektrolytischen Abscheidung des Calciums nimmt die Metallausbeute mit steigender Temperatur der Kathode ab. Oberhalb seines Schmelzpunktes löst sich Calcium in grösserer Menge rasch in geschmolzenem Calciumchlorid unter Bildung von Chlorür.

Metalllegierungen und Metallüberzüge.

Herstellung von Antifrictionsmetallen. Nach Francis Eyre Comp. (D. R. P. Nr. 148 929) werden die besten Resultate erzielt, wenn man Gusseisen und Schmiedeeisen zu gleichen Theilen miteinander mischt und die anderen Metalle in etwa folgenden Mengen und folgender Reihenfolge zur Anwendung bringt. — Für Lagermetall:

3,00	Th.	Kupfer,
0,50	„	Gusseisen,
0,50	„	Schmiedeeisen,
6,00	„	Zinn,
75,00	„	Blei,
15,00	„	Antimon.

Zum Bekleiden der Arbeitsflächen von Ventilen o. dgl.:

8,00	Th.	Kupfer,
0,50	„	Gusseisen,
0,50	„	Schmiedeeisen,
19,00	„	Zinn,
60,00	„	Blei,
12,00	„	Antimon.

In jedem Falle wird das Schmiedeeisen in kleine Stücke zerschnitten, um es in dem geschmolzenen Kupfer und Gusseisen schnell aufzulösen. Zu dieser Mischung, welche gut umgerührt worden ist, wird der Reihe nach das Zinn, Blei und Antimon, die in besonderen Schmelztiegeln geschmolzen sind, hinzugefügt, worauf die Masse wiederum gut gerührt wird. Die Legierung kann man dann in Blockformen laufen lassen. Beim Giessen von Gussstücken muss die Oberfläche der geschmolzenen Legierung gut abgeschöpft werden, da sich letztere in diesem Zustande schnell oxydirt.

Zur Herstellung einer Kupferlegierung im Verhältniss der Atomgewichte ihrer einzelnen Bestandtheile werden nach A. Jacobsen (D. R. P. Nr. 155 908) Kupfer, Zink, Aluminium und Silicium im Verhältniss ihrer Atomgewichte zusammengeschmolzen, um mittels dieser Legierung die Erzeugung von Bronzen mit hoher Zugfestigkeit und Zähigkeit zu ermöglichen. — Man schmilzt 65,4 Th. Zink und trägt in die Schmelze 27,1 Th. Aluminium ein. Diese beiden Metalle legiren sich

leicht, worauf der gesamten Schmelze 28,4 Th. Silicium zugegeben werden. Die so erhaltene Verbindung aus Zink, Aluminium und Silicium wird dann in 63,6 Th. geschmolzenes Kupfer eingeschüttet. Das Silicium wird in krystallinischer Form angewendet und es werden sonst chemisch reine Metalle verwendet. — Durch Zusatz der Kupfer-Aluminium-Zink-Siliciumverbindung zu Legierungen aus Kupfer, Zink und Aluminium entstehen sehr brauchbare Bronzen. So erhält man z. B. eine Bronze von 60 bis 65 k Zugfestigkeit und dem Preise guten Messings durch Zusammenschmelzen von 65 Th. Kupfer, 25 Th. Zink, 4,5 Th. Aluminium und 5,5 Th. Kupfer-Aluminium-Zink-Siliciumverbindung. — Eine Bronze von 100 k Zugfestigkeit und der Zähigkeit des besten Stahles erhält man aus 81 Th. Kupfer, 13,5 Th. Aluminium, 5,5 Th. Kupfer-Zink-Aluminium-Siliciumverbindung. — Diese Bronze ist auch widerstandsfähig gegen chemische Stoffe; es verhält sich ihre Gewichtsabnahme in Essigsäure (4proc.) zu der von Phosphorbronze wie 1:30, in Nordseewasser wie 1:80.

Das Verfahren zum Giessen von zur Weiterverarbeitung bestimmtem Kupfer und Kupferlegierungen (insbesondere Messing) unter Benutzung einer zum Theil aus Masse, zum Theil aus gekühltem Metall bestehenden Form von A. Prym (D. R. P. Nr. 146 960) ist dadurch gekennzeichnet, dass das Metall in die stehende Form, ohne mit der gekühlten Metallplatte in Berührung zu kommen, eingegossen wird, aber, sobald es den Querschnitt der Form ausfüllend die gekühlte Platte berührt, durchgehend erstarrt. Die Form ist nach der aus Masse gebildeten Wand zu in der Weise geneigt, dass das auf der Massewand einfließende Metall, ohne die Metallplatte zu berühren, sich vom Boden der Form aus ansammelt und dann an der Metallwand erstarrt.

Das Verfahren, Bronze zum Giessen in Metallformen geeignet zu machen, von G. Lieussou (D. R. P. Nr. 149 552) ist dadurch gekennzeichnet, dass eine Legierung von Zinn und Natrium in die etwa auf 700 bis 800° erhitzte Kupfermasse eingebracht wird. Beim Guss der Bronze scheidet sich das Natrium durch Verdampfung an der ganzen Oberfläche des Gussstückes aus und hindert ein Festsetzen desselben an der Metallform.

Herstellung von massiven Körpern aus Wolfram und Blei. Nach E. Polte (D. R. P. Nr. 149 440) werden Wolfram und Blei in zerkleinertem, gekörntem oder pulverförmigem Zustande durch Stampfen, Walzen, in Kollergängen, Kugelmühlen oder sonst geeigneten Einrichtungen Theil für Theil ineinander getrieben, d. h. vereinigt, und nachher kalt oder warm durch Pressen in die gewünschte Form gebracht.

Entgasen von schmelzflüssigen Metallen durch Zusatz von Titan. Nach E. Brühl (D. R. P. Nr. 148 951) werden in das Metallbad neben Titan (Mangantitan mit 30 Proc. Mangan) organische Stoffe eingeführt, welche durch Abscheidung von fein vertheiltem

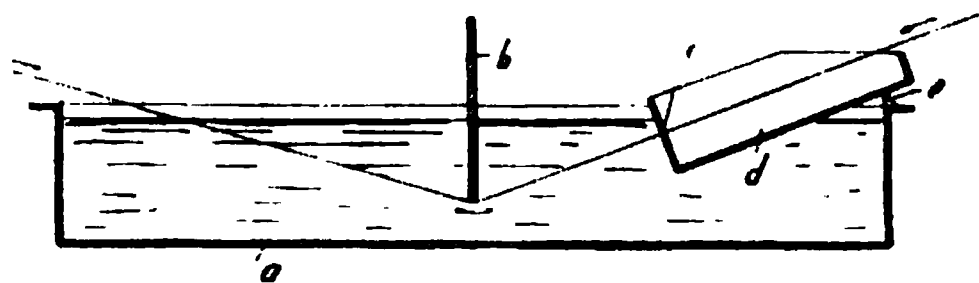
Kohlenstoff die Bindung des im Metallbad enthaltenen Stickstoffs an das Titan erleichtern, wie z. B. Oxalsäure, Weinsäure, Zucker.

Weichlöthmasse von J. Callmann (D. R. P. Nr. 146 810) besteht aus einem zu einem streichbaren Brei verriebenen Gemenge von feingepulvertem Weichlöthmetall (Zinn, Zinnlegirung o. dgl.), einem Desoxydationsmittel, z. B. Chlorzink oder Chlorammonium und aus einem ohne Rückstand verbrennenden Verdickungsmittel, z. B. Cellulose.

Verfahren zum Ueberziehen von Metallen mit anderen Metallen. Die Einrichtung von A. Watzl (D. R. P. Nr. 148 591) stimmt im Allgemeinen mit der im Hauptpatent (J. 1903, 227) beschriebenen überein; sie besteht aus Formen mit Kammern, welche der Form der fertigen Gussstücke entsprechen.

Abstreifen des überflüssigen Zinks beim Verzinken von Draht. Nach M. vom Brauke (D. R. P. Nr. 147 533) befindet sich in dem Behälter *a* (Fig. 123) das schmelzflüssige Zinkbad. Der Draht wird in der Pfeilrichtung eingeführt und in bekannter Weite unter einem

Fig. 123.



einstellbaren Steg *b* hindurch in entsprechender Tiefe durch das Bad geführt. An der Austrittsseite des Bades ist als Abstreifvorrichtung eine Platte *c* angeordnet, welche mit Löchern versehen

ist, durch welche die Drähte behufs Abstreifens des überschüssigen Zinks hindurchgeführt werden. Diese Platte *c* bildet die Querwand eines Behälters *d*, welcher bei *c* am Zinkbehälter *a* drehbar angeordnet ist. Der Behälter *d* wird mit dem freiliegenden Ende in das Zink eingetaucht, so dass sich die Oeffnungen in der Platte *c* unterhalb des Spiegels des flüssigen Zinks befinden. In Folge der Drehbarkeit des Behälters *d* stellt sich dieser selbstthätig ein und wird durch den durch das Zinkbad geführten Draht in richtiger Lage gehalten.

Vorrichtung zum Verzinnen von Blechen von J. Driwing (D. R. P. Nr. 146 931).

Herstellung von galvanischen Zink- oder zinkhaltigen Niederschlägen mittels der Elektrolyse. Nach E. Goldberg (D. R. P. Nr. 151 336) löst man 10 g Chlorzink und 10 cc Pyridin in ungefähr 1 l Wasser auf und fügt der so gewonnenen Lösung so viel Salzsäure zu, bis das aus dem Zinksalz und dem Pyridin entstandene Doppelsalz sich gelöst hat. Zur elektrolytischen Abscheidung des Zinkes aus dieser Lösung ist eine Stromstärke von nicht über 0,2 Amp. auf 1 qd nothwendig. Als Anode dient hierbei Zink, als Kathode der zu verzinkende Gegenstand, beispielsweise Eisen, dessen Oberfläche vorher sorgfältig entfettet und von der Oxydschicht befreit sein muss.

Vorrichtung zum Anlegen der Abstandshalter zwischen Anode und Kathode bei dem galvanischen Plattieren von

Blechen. Nach Columbus (D. R. P. Nr. 150563) ist in dem Gefäss *a* (Fig. 124) ein Rahmen *b* an der Stange *c* aufgehängt und durch den Träger *d* unten gestützt. An diesem Rahmen sind die Abstandhalter *e* sowie die Anodenplatte *f* befestigt. Unten schliesst sich an den Rahmen eine Bodenplatte *g* an, welche als Stütze für das zu plattierende Blech und zur Begrenzung des Arbeitsraumes dient. Die zweite Anode *h* wird von einem beweglichen Rahmen *k* mit Abstandhaltern *m* getragen. Dieser Rahmen ist an einem Wagen *n* aufgehängt, welcher mittels zweier Rollenpaare *p* auf Schienen an der Oberkante des Gefässes *a* läuft. Hierdurch ist eine leichte Hin- und Herbewegung der Anodenplatte *h* und ihrer Abstandhalter *m* ermöglicht. An dem Wagen *n* werden zweckmässig noch Haken *q* angebracht, an welchen Schilde zur seitlichen Begrenzung des Arbeitsraumes und Verhinderung der Ansammlung grösserer Metallmengen an dem Rande der Platte dienen.

Fig. 124.

Erzeugung unmittelbar bearbeitungsfähiger elektrolytischer Metallniederschläge von beliebiger Stärke unter Anwendung eines Diaphragmas. Nach M. P. Lloyd (D. R. P. Nr. 150841) sind bei galvanotechnischen Arbeiten oder bei der Gewinnung von Metallen unmittelbar aus ihren Erzen auf elektrolytischem Wege Diaphragmen anzuwenden, die mit vollkommen unlöslich gemachten albuminoidischen oder ähnlichen organischen Stoffen durchsetzt sind. Sehr wichtig ist hierbei das vollkommene Unlöslichmachen. Es genügt z. B. nicht, die als Diaphragma zu verwendende, mit Gelatine getränkte Leinwand nur einige Zeit in Formaldehydlösung einzuweichen, sondern es sind viele Stunden nothwendig, um die Leimsubstanz so umzuwandeln, dass auch bei dem Durchgange des elektrischen Stromes keine Spur von ihr in das elektrolytische Bad geht.

Vorrichtung zur Massengalvanisirung kleiner Gegenstände unter Anwendung eines drehbaren Kathodengestells. Nach J. Meurant (D. R. P. Nr. 152724) werden die Gegenstände auf dem drehbaren Kathodengestell einzeln mit Spielraum so gelagert, dass ihre Achsen immer die Drehungsachse des Kathodengestelles so schneiden, dass die Gegenstände alle ihre Flächen der Anode darbieten und in Folge der Drehung des Kathodengestelles sich ihre Stütz- oder Auflagepunkte beständig ändern. Das Kathodengestell besteht aus einer drehbaren Achse, deren radiale Arme concentrische Reifen tragen. Diese Reifen sind mit Durchbrechungen versehen zur Aufnahme der in radialer Richtung einzuführenden Gegenstände, während ein dritter concentrischer Reifen lösbar um die äusseren Enden der Arme herumgelegt ist, zu dem Zwecke, das Herausfallen der Gegenstände bei der Drehung des Kathodengestells zu verhüten.

Vorbereitung nicht leitender Gegenstände für die galvanische Plattierung durch vorausgehende Verkupferung. Das Verfahren von F. Hundhausen (D. R. P. Nr. 152 826) besteht darin, dass die metallisch zu überziehenden Gegenstände mit einer Harzlösung überzogen werden, welche vor ihrem gänzlichen Trocknen mit dem feinen Staube einer Zinn-Bleilegierung (dem im Handel für andere Zwecke erhältlichen Silberschliff) eingestaubt wird, worauf nach gänzlichem Trocknen der überschüssige Staub leicht weggepinselt oder weggeblasen wird. Auf so vorbereitete Gegenstände schlägt sich beim Einbringen in ein Kupferbad auch ohne Anwendung eines elektrischen Stromes und ohne Anwesenheit eines Contactkörpers eine dünne, hauchartige Kupferschicht nieder, welche für den nachher aufzubringenden elektrolytischen Niederschlag eine gute Grundlage abgibt.

Voltametrische Vorrichtung zur Bestimmung des Niederschlagsgewichts in elektrolytischen Bädern. Die Vergleichsvorrichtung von Langhein & Cp. (D. R. P. Nr. 147 937) besteht aus einem Vergleichsbade in Verbindung mit einer gewöhnlichen Wage, deren Balken an der Stromleitung nicht Theil nimmt. In dem Vergleichsbade *A* (Fig. 125) befinden sich zwischen mehreren Reihen stärkerer Anoden *B*, welche auf einem gemeinschaftlichen Anoden-

Fig. 125.

rahmen *C* gelagert und dadurch untereinander in Verbindung sind, die an dem Kathodenrahmen *C*₁ mittels Drähten aufgehängten Kathoden *D*. Der Anodenrahmen ist mit dem positiven Pole der Stromquelle verbunden. An zwei gegenüberliegenden Stellen des das Vergleichsbade enthaltenden Behälters *A* sind je zwei metallische Winkel *E*, *E*₁

befestigt, die voneinander isolirt sind, und von denen der obere *E* mit dem Betriebsbade in leitender Verbindung steht, während der untere Winkel *E*₁ an ein Lätewerk angeschlossen ist. Legt man auf die Gewichtsschale der Wage das Taragewicht der Kathoden und fügt das Gewicht des gewünschten Niederschlages gegebenenfalls unter Umrechnung nach den chemischen Aequivalenten hinzu, so schlagen die Contactstifte *G* des Kathodenrahmens an die oberen Winkel und es fließt Strom in das Betriebsbade. Erreicht der Niederschlag im Vergleichsbade das gewünschte Gewicht, so senkt sich der Kathodenrahmen und die Contactstifte *G* lagern sich auf die unteren Winkel *E*₁.

wodurch die Stromleitung nach dem Betriebsbade unterbrochen wird, das Läutewerk aber ertönt, um anzuzeigen, dass die Waaren den gewollten Niederschlag erhalten haben und aus dem Bade entfernt werden müssen.

Ueberziehen von elektrisch leitenden Gegenständen mit Metallen oder zur Uebertragung von Stoffen mittels des elektrischen Lichtbogens. Nach H. Bremer (D. R. P. Nr. 147 378) werden nach dem Hauptpat. 139 594 (J. 1903, 232) elektrisch leitende Gegenstände mit Metallen überzogen oder Stoffe auf andere dadurch übertragen, dass unmittelbar zwischen dem zu übertragenden und dem zu überziehenden Stoff ein elektrischer Lichtbogen gebildet wird. Dieses Verfahren ist dahin weiter ausgebildet, dass der zu überziehende Gegenstand mit dem zu übertragenden Stoff allseitig in Berührung gebracht wird, zu dem Zweck, durch Lichtbogenbildung auf der gesamten Berührungsfläche eine gleichmässige Stoffübertragung zu erzielen. Zur Ausübung des Verfahrens kann man den empfangenden Stoff beispielsweise als negative Elektrode in ein Gefäss eintauchen, in welchem der zu überführende Stoff in lockerer Beschaffenheit als positive Elektrode untergebracht ist, so dass er die negative Elektrode auf einer grossen Fläche berührt. Auf dieser gesamten Fläche wird dann die Lichtbogenbildung und somit die Atomwanderung von dem als positive Elektrode benutzten Stoff auf den als negative Elektrode benutzten eintreten.

Elektrolytische Bäder zur Herstellung galvanischer Niederschläge. Nach P. E. Preschlin (D. R. P. Nr. 146 608) sind in den Zu- und Ableitungen für den Elektrolyten spiralförmig gewundene Gummischläuche o. dgl. eingeschaltet, zu dem Zwecke, Widerstände in Form von Flüssigkeitssäulen zu schaffen, durch welche die Entstehung von Kurzschlüssen vermieden wird.

Elektrolytische Verzinkung von Eisen. Nach J. Meurant (D. R. P. Nr. 154 492) wird den Zinklösungen irgend eine Gummiart zugesetzt; es empfiehlt sich, arabisches Gummi, Arabin, Kirschgummi, Bassorin u. dgl. zu verwenden. — Man nimmt 5 k einer 50proc. Chlorzinklösung und gibt eine Lösung von 10 l Wasser mit $1\frac{1}{2}$ k kohlensaurem Natron hinzu. Ferner bereitet man eine zweite Lösung von 3 k Chlorammonium auf 20 l kochendes Wasser. Diese Lösung versetzt man mit 6 k Gummi arabicum. Hierauf giesst man beide Lösungen zusammen und lässt sie ganz kurze Zeit aufkochen. Hierauf fügt man noch so viel Wasser hinzu, dass das Ganze 1 hl Flüssigkeit bildet. Diese filtrirt man und benutzt sie als Bad.

Ueberziehen von nicht metallischen Geweben und ähnlichen Stoffen mit Metall auf galvanischem Wege. Nach J. A. Daly (D. R. P. Nr. 147 340) wird das Gewebe, die Spitze, Kordel o. dgl. für die Elektrizität leitend gemacht, dann ausgebreitet oder ausgespannt und in ein galvanisches Bad gebracht. Nachdem sich eine dünne Metallhaut auf das Gewebe niedergeschlagen hat, wird das Gewebe

aus dem Bade herausgenommen und nun der metallische Niederschlag durch kräftiges Bearbeiten mit einer harten Bürste oder durch wiederholtes Hindurchführen zwischen Rollen verdichtet. Hierbei werden nicht nur die dem Gewebe anhaftenden Fremdstoffe entfernt, sondern, was die Hauptsache ist, der lockere Metallüberzug wird mit der Gewebefaser zusammengepresst. Hierdurch wird die Faser von der aufgesaugten Badflüssigkeit befreit und der Metallüberzug in eine feste, elastische und geschmeidige Hülle verwandelt. Da der Ueberzug jedoch an einigen Stellen fehlerhaft sein und mikroskopisch feine Löcher enthalten kann, die die Dauerhaftigkeit und das Aussehen des Gewebes schädigen, so wird letzteres von Neuem in das galvanische Bad gebracht und erhält in diesem einen zweiten Ueberzug.

Rothfärben kupferner oder verkupfter Gegenstände durch Erwärmen unter gleichzeitiger Anwendung Sauerstoffabgehender Körper. Nach C. A. F. Kahlbaum (D. R. P. Nr. 149 566) wird die Färbung erzielt durch Behandlung der Metalloberfläche mit salpetrigsauren Salzen oder deren Mischungen in schwacher Glühhitze. Dies lässt sich in der Weise ausführen, dass man entweder den Gegenstand in die geschmolzenen Salze bei Glühhitze eintaucht oder dass man den in Glühhitze erhaltenen Gegenstand unter dauerndem Wenden mit den Salzen bestreut.

Färben von Kupfergegenständen durch Erwärmen und darauf folgende Behandlung mit Eisenchloridlösung. Nach M. Mayer (D. R. P. Nr. 152 586) wird ein hochglanzpolirter Kupfergegenstand bis zur Kirschrothe erhitzt und dann einer Abkühlung bis zur Schwarzglut überlassen. Hierauf wird der Gegenstand plötzlich in eine Eisenchloridlösung getaucht und je nach beabsichtigter Farbtönung nach Sekunden- oder minutenlangem Verweilen wieder herausgezogen, worauf er die rothe Farbe in je gewünschter Abtönung zeigt. Durch das Erhitzen auf Kirschrothglut überzieht sich der kupferne Gegenstand mit einer Schicht von Kupferoxydul und Kupferoxyd. Diese soll bei dem Abschrecken nicht abspringen, sondern das Eisenchlorid soll hierbei stärker wirken. Die Eisenchloridlösung besteht aus einer Auflösung von etwa 12 g, d. h. nicht weniger als 10 g und nicht mehr als 15 g, festem Eisenchlorid in einem Liter destillirten Wassers.

Herstellung einer rothen Patina auf Gegenständen aus Kupfer und Kupferlegirungen. Nach W. Elkan (D. R. P. Nr. 153 308) wird zunächst bis zur Rothglut erhitzt, wodurch der Gegenstand sich mit einer Schicht bedeckt, welche aussen aus Kupferoxyd, innen aus Kupferoxydul besteht. Nach dem Erkalten wird er mittels einer Polirscheibe o. dgl. so lange polirt, bis die schwarze Kupferoxydschicht entfernt ist und die Kupferoxydulschicht hervortritt. Hierdurch erhält der Gegenstand eine intensiv rothe Färbung, welche gleichzeitig einen bedeutenden Glanz aufweist. Färbung und Glanz sind so beständig, dass der Gegenstand mittels verschiedener Chemikalien, z. B. Kupfervitriollösung, weiter behandelt werden kann, ohne dass er an

seinem Aussehen Einbusse erleidet. — Will man dem Gegenstand nicht eine gleichmässige rothe Färbung, sondern z. B. ein marmorirtes Aussehen verleihen, so wird er während des Erhitzens an beliebigen Stellen mit Borax oder ähnlich wirkenden Chemikalien bestreut. Hierdurch wird an denjenigen Stellen, welche von dem Borax bedeckt sind, die Oxydation des Metalls verhindert, so dass nach erfolgtem Poliren innerhalb der rothen Oberfläche einzelne metallene Stellen erscheinen. Diese Stellen können dann durch bekannte Verfahren eine beliebige Färbung erhalten, so dass die Oberfläche des Gegenstandes marmorirt erscheint.

Herstellung erhabener Verzierungen auf Metallgegenständen durch Aufbringung einer Masseschicht auf die mit Grundemail bedeckten Gegenstände. Nach Westfälische Stanz- und Emailirwerke (D. R. P. Nr. 148 734) wird auf die gereinigte Metalloberfläche eine Grundemailschicht aufgetragen und eingebrannt. Auf die Grundmasse wird eine Schicht weichen Emails von entsprechender Farbe aufgetragen und gleichfalls eingebrannt. Alsdann wird der Gegenstand mit der plastischen Masse bedeckt, entweder zunächst in glatter Schicht, die nach dem Trocknen, vorzugsweise mittels des Sandstrahlgebläses, mit einem vertieften Muster versehen wird, oder sogleich in einem dem gewünschten entsprechenden erhabenen Muster, das mittels Formen oder von Hand hergestellt wird. Die plastische Masse kann stellenweise ganz entfernt werden, so dass die gefärbte Emailschicht als Grundfarbe des Musters wirkt. Die Porzellanschicht kann auch völlig glatt gelassen werden. Nach der Herstellung des Musters wird die Masseschicht eingebrannt, und der Gegenstand kann nun noch durch Bemalen, Aufbringen einer weiteren Emailschicht, Glasiren u. s. w. verziert werden.

Herstellung von Metallgegenständen mit vertieften Zellen zur Aufnahme von Grubenschmelz. Nach F. Deusch (D. R. P. Nr. 151 265) wird ein keramischer Körper mit einem Decklack überzogen. In diese Lackschicht werden die Umrisse der gewünschten Emailinlagen vermittels eines feinen Stichels eingekratzt und leitend gemacht. Sodann wird der Körper in ein elektrolytisches Bad gebracht, in welchem die eingekratzten Umrisse mit einem Metallniederschlag versehen werden. Die Zellen für das Email sind also durch erhöhte Umrisslinien begrenzt; haben diese Umrisslinien eine gewisse Dicke erreicht, so wird der Grundkörper von dem Lack befreit und alsdann vollständig mit einem Metallniederschlag versehen. Hierbei wachsen naturgemäss die zuerst metallisch niedergeschlagenen Umrisslinien mit. Bei dem fertigen Gegenstand sind diese Umrisslinien immer erhaben, so dass das Email ohne Schwierigkeit eingelassen werden kann, ohne dass ein Verlaufen möglich ist.

Flächenmusterung von Blechen durch Bedrucken mit Farben und galvanisches Niederschlagen von Metallen. Nach R. Keil (D. R. P. Nr. 154 205) werden die Blechdruckfarben mit Paraffin und mit Harzen versetzt, um einen auf dem Wege des Blechdruckes druck-

fähigen und namentlich auch für alkalisch reagierende galvanoplastische Bäder widerstandsfähigen Deckgrund durch blosses Aufdrucken erzeugen zu können.

Durama-Gussmetall. R. Striebeck (Z. Ingen. 1904, 897) untersuchte die Festigkeit dieser Kupfer-Zinn-Zinkbronzen.

Tiegelöfen zum Schmelzen von Bronze u. dgl. C. Irresberger (Stahleisen 1904, 169) bespricht den Ofen von Piat-Baumann.

Manganbronzen bespricht F. Heusler (M. Gewerbfl. Sitzber. 1903, 277). Es ist ihm gelungen, Gussbronzen zu erhalten, welche bei Temperaturen bis zu 300° ihre Festigkeitseigenschaften nicht verlieren, nachdem er erkannt hatte, dass ein eigenartiger Erfolg erzielt wird, wenn man in Mangankupfer so viel Aluminium einführt, dass der Aluminiumgehalt die Hälfte des Mangangehalts beträgt.

Zink-Magnesiumlegierungen untersuchte O. Boudouard (Bull. chim. 31, 1201). Es gelang aus den Legierungen die Verbindungen ZnMg_4 und Zn_2Mg zu isolieren.

Kupferarsenlegierungen. Nach A. Hiorns (Eng. Min. 77. 714) erniedrigt Arsen den Schmelzpunkt des Kupfers bis 685° bei 19,2 Proc. Arsen. Es wurden die Verbindungen Cu_3As , Cu_2As , Cu_3As_2 und Cu_2As isoliert.

Das Verhalten von Kupfer-Zinnlegierungen gegen Sauerstoff prüften E. Heyn und O. Bauer (Mitth. Materialprüfung. 1904, 137). Darnach tritt Sauerstoff in Kupfer-Zinnlegierungen in Form von Zinnsäurekrystallen auf, die in der flüssigen Legierung unlöslich sind und in der Schwebe gehalten werden. Sie verkümmern manchmal zu Häuten, die dann immer in dem zuletzt erstarrenden zinnreichen Gefügebestandtheil der Legierung eingeschlossen liegen, und die gewisse Ähnlichkeit mit den Thonerdehäuten in Flusseisensorten haben, die mit Aluminium desoxydirt sind. Die Legierung wird durch Beimengung von Zinnsäure dickflüssig, was also die technisch wichtige Frage nach der Veränderlichkeit der Bronzen in Folge einmaligen oder wiederholten Umschmelzens bei Luftzutritt erklärt. Bei der Schmelzhitze der Kupfer-Zinnlegierungen vollzieht sich zwischen Kupferoxydul und Zinn ein chemischer Umsatz nach der Gleichung: $2 \text{Cu}_2\text{O} + \text{Sn} = 4 \text{Cu} + \text{SnO}_2$. Es kann also das Kupferoxydul neben metallischem Zinn nicht bestehen. Um die Legierung gegen die Zinnsäurebildung zu schützen, genügt es nicht immer, die Einschmelzung unter Holzkohle vorzunehmen. Die einmal gebildete Zinnsäure kann durch Phosphorzusatz aus der Legierung entfernt werden. Beim Schmelzen von Kupfer-Zinnlegierungen unter Luftzutritt bildet sich zunächst eine obere Schicht aus kupferoxydulhaltigem Kupfer mit Zinnsäureeinschlüssen; darunter liegt eine Kupfer-Zinnlegierung, die auch Zinnsäure enthält, und die bei genügend langer Einwirkung verschwindet, wobei das ganze metallische Zinn in Zinnsäure übergeht. Um das metallische Zinn von der Zinnsäure analytisch zu trennen, kann man die Legierung als Anode in verdünnte Schwefelsäure einhängen und durch einen

elektrischen Strom das Zinn auflösen. Zinnsäure bleibt zurück. Flüssiges Zinn vermag Zinnsäure nicht aufzulösen. Die grauen und gelben Flecken auf dem Bruch von Zinnbronzen rühren nicht von grober Entmischung (Saigerung) her, sondern sind bedingt durch die gröbere Ausbildung der Körner bei langsamer Erstarrung. Bei rascher Erstarrung ist die Mischung zwischen den Flecken so innig, dass der Bruch eine gleichmässige Mischfarbe zeigt.

Tellur in Messing. Nach E. Sperry (Transact. 1903) sind kleine Mengen Tellur nicht schädlich.

Trennung von Zinn und Blei aus Zinnbleilegierungen. Nach L. Peetz (Metallurg. 1904, 281) lässt sich die Trennung von Zinn und Blei durch Oxydation des Zinns mit festem Bleioxyd in galvanischen Elementen mit Alkalilauge als Elektrolyt, wodurch Natriumstannat entsteht, über 35° ausführen. Bei dicken Platten aus Zinnbleilegierung muss diese ab und zu von dem sie umhüllenden Bleischwamm gereinigt werden; es empfiehlt sich die Platten auf 1 mm auszuwalzen.

Zinnbleilegierungen untersuchte O. Sackur (Z. Elektr. 1904, 522). Blei besitzt in Legierungen von über etwa 10 Proc. Blei dieselbe Lösungstension wie als reines Material. In bleiärmeren Legierungen nimmt die Lösungstension des Bleis beständig und langsam mit dem Bleigehalt ab. Zinn ist in allen Legierungen von über 3 Proc. Zinn im unverbundenen Zustande enthalten, das Lösungsvermögen des Bleis ist für Zinn, wenn überhaupt vorhanden, jedenfalls geringer als das des festen Zinns für Blei. Zinn wird durch verdünnte ($\frac{1}{10}$ n.) Essigsäure bei Gegenwart von Luft im offenen Gefäss fast gar nicht angegriffen, auch nicht beim Durchleiten eines Luftstromes durch die Lösung. Von Blei wurden dagegen beträchtliche Mengen aufgelöst, und zwar von Platten von $180 \times 70 \times 3$ mm in $4\frac{1}{2}$ Stunden bei ruhigem Stehen im Mittel 85 mg im Liter, beim Durchleiten eines langsamen Luftstromes von stündlich 1 bis 2 l 240 mg im Liter. — Folgende Tabelle enthält die Löslichkeit in Essigsäure verschiedener Concentration beim Einleiten von Luft; die Zahlen bedeuten Milligr. im Liter.

Angreifbarkeit von Blei-Zinnlegierungen in Essigsäure.

Versuchsdauer $4\frac{1}{2}$ Stunden. Gelöst im Liter Essigsäure:

Proc. der Legierung	$\frac{1}{20}$ normal		$\frac{1}{10}$ normal		$\frac{1}{4}$ normal	
	mg Pb	mg Sn	mg Pb	mg Sn	mg Pb	mg Sn
0	—	—	—	—	—	42,3
10	7,2	0,8	1,9	15,5	4,8	81,8
20	14,6	0,7	7,7	14,7	5,2	86,6
30	27,8	3,8	23,0	41,3	6,7	100,6
50	48,5	6,1	17,6	43,1	7,2	72,0
70	82,7	10,3	31,9	36,0	14,3	64,8
90	112,5	12,6	83,0	22,8	86,2	36,6
100	173,7	—	—	—	162,5	—

Die Erklärung für diese Erscheinung ergibt sich daraus, dass von den Legierungen primär im Wesentlichen nur Blei gelöst wird und das Zinn secundär unter gleichzeitiger Ausfällung der äquivalenten Bleimenge in Lösung geht. Die Geschwindigkeit dieser Ausfällung wird sehr stark durch den Gehalt der Lösungen an freier Essigsäure beschleunigt. In $\frac{1}{20}$ n. Säure ist sie kaum merklich, während sie in der $\frac{1}{4}$ n. Säure zu fast vollständiger Ausfällung des Bleis führte. Das ausgefällte Blei setzt sich als grauer Ueberzug auf der Platte ab. Die Menge des primär gelösten Bleis muss in allen Fällen mit dem Gehalt der Legierung an Blei wachsen, die Menge des gelösten Zinns muss dementsprechend ebenfalls steigen, anderseits ist aber die Geschwindigkeit der Ausfällung von der Oberflächengrösse des Zinns an der Platte abhängig. Da diese beiden Einflüsse entgegengesetzt sind, so muss die in Lösung gehende Menge Zinn ein Maximum erreichen. Dieses liegt in der $\frac{1}{10}$ n. Säure bei der Legierung von 50 Proc., in der $\frac{1}{4}$ n. bei der von 30 Proc. Blei. Die Angreifbarkeit der Legierungen durch verdünnte Milchsäure ist nicht dieselbe wie die einer äquivalenten Essigsäure; die Milchsäure hatte fast nur Zinn und wenig Blei aufgelöst. Die Gesamtangreifbarkeit war wieder ziemlich unabhängig von der Zusammensetzung der Legierung. Das zunächst gelöste Blei war also fast vollständig wieder ausgefällt worden.

Metallvergoldung. C. Göttig (Z. angew. 1904, 417) hat Goldlösungen hergestellt, mittels welcher man durch blosses Aufpinseln auf Silber, Stahl, Nickel, Alfenide u. s. w., in Folge selbstthätiger Reduction eine gute und hinlänglich dauerhafte Vergoldung erhält (J. 1902, 266). Daher ergeben sich z. B. aus Goldchloridlösung mit Natriumsulfidlösung, Alkohol und Putzmitteln meistens bräunliche, aus Goldchloridlösung, Alkohol und Natriumarsenpersulfidlösung unter Bildung von Goldarsenpersulfid ($2\text{Au}_2\text{S}_3$, Au_2S_3) mitunter röthliche Beläge, aus Goldchloridlösung mit überschüssiger Rhodanammoniumlösung, Alkohol und Oxalsäurelösung oder Weinsäurelösung meist gelbe Ueberzüge, wobei zu bemerken ist, dass die Färbung der Vergoldungsschicht auch wesentlich von der Natur des zu vergoldenden Metalles abhängt.

Cadmiumüberzüge auf Metallen. Nach S. Cowper-Coles (Elektrochem. 3, 582) werden Cadmiumsilberlegierungen verwendet mit wenig Silber zum Ueberziehen von Maschinentheilen, mit 7,5 Proc. Cd für Hausgeräthe, da sie besser den Atmosphärien als reines Ag und Ag mit 7,5 Proc. Cu widerstehen. Wendet man die den Zn-Salzen entsprechenden Cd-Salze an, so gibt eine Stromdichte von 60 bis 100 Amp. auf 1 qm, die für Zn unbrauchbar ist, gute Niederschläge. (Vgl. Berghzg. 1904, 253.)

Elektroplattirung von Aluminium. Nach A. Fischer (Chemzg. 1904, 987) erfolgt die Verkupferung von Aluminium am besten im sauren Kupferbade, da im cyankalischen Bade das Aluminium stark angegriffen wird. Sehr gut bewährt sich die schon in der älteren Literatur enthaltene Badvorschrift:

100 g Kupfervitriol,
60 „ Salpetersäure (spec. Gewicht ungefähr 1,3),
1 l Wasser.

Man arbeitet in diesem Bade vortheilhaft bei $ND_{100} = 1$ bis 1,7 A. (0,5 bis 1,0 V.). Das Aluminium wird für die Galvanisirung am besten durch Scheuern mit der Borstenbürste und mit pulverisirtem Bimsstein vorbereitet.

Versilberung von Aluminium. Sehr empfehlenswerth ist das Verfahren von Prof. Neesen (das diesbezügliche D. R. P. 72 773 auf den Namen Dennstedt ist erloschen): Man zieht zuerst das Aluminium rasch durch heisse Salpetersäure, eventuell durch die „Glanzbrenne“, bringt dann nach dem Waschen das Metall in heisse, nicht zu concentrirte Kali- oder Natronlauge (10 bis 15 Proc.), lässt einige Minuten darin, geht, ohne zu spülen, in eine Lösung von 5 g Mercurichlorid in 1 l Wasser, spült in Wasser ab, geht wieder für einige Secunden in die heisse Lauge zurück und dann, ohne zu spülen, direct in das cyankalische Silberbad, wobei man anfangs eine grössere Stromdichte einwirken lässt (etwa 2 V. Spannung). Der so erhaltene Silberniederschlag haftet fest am Grundmetall, lässt sich „kratzen“ und mit dem Stahle und dem Blutsteine poliren.

Vernickelung von Aluminium. Man hat gefunden, dass sich die nur aus Nickelvitriol und Chlorammonium bestehenden Bäder hierfür sehr gut bewährt haben, z. B.:

50 g Nickelvitriol,
30 „ Chlorammonium,
1 l Wasser.

Man arbeitet vortheilhaft mit einer Stromdichte $ND_{100} = 0,1$ A. bis 0,15 A. Nach 2 bis 3 Stunden ist der Nickelniederschlag so stark, dass er auf der Scheibe mit Stearinöl und Wiener Kalk hochglänzend wird.

Galvanische Cadmiumüberzüge auf Eisen. Nach A. Fischer (Chemzg. 1904, 1209) löst man 32 g Cadmiumchlorid in etwa 500 cc Wasser auf und fällt mittels überschüssiger Sodalösung Cadmiumcarbonat; der Niederschlag wird gut ausgewaschen und hierauf, so lange er noch feucht ist, in einer Lösung von 50 g Cyankalium in 1 l Wasser unter Erwärmung zur Lösung gebracht. Mit Benutzung von Cadmiumanoden wird das so hergestellte Bad am besten bei 40° und bei einer Badspannung von 4 bis 5 V. angewendet.

Die Stromausbeute in cyanidhaltigen Silberbädern beträgt nach Langbein & Cp. (Z. Elektr. 1903, 979) 98 bis 99 Proc., nach W. Pfannhauser (das. 1904, 68 u. 102) aber 99,8 Proc.

Anoden für Vernickelung. Nach O. W. Brown (Amer. Electrician 15, 504) sind Anoden aus gegossenem Nickel praktischer als solche, welche elektrolytisch hergestellt sind.

Bäder für Galvanostegie. Von den verschiedenen Vorschriften von R. Namias (Mon. sc. 1904, 487) sind folgende hervor-

zuheben. Für Verkupferung löst man 30 g Kupferacetat, 30 g kryst. Natriumsulfit und 5 g Ammoniumcarbonat in 500 g Wasser, erwärmt und setzt eine Lösung von 35 g Cyankalium in 500 g Wasser zu. — Zum Vermessingen werden 50 g Kupferacetat, 25 g trockenes Zinkchlorid, 250 g krystallisirtes Natriumsulfit, 35 g Ammoniumcarbonat, 110 g Kaliumcyanid auf 3 l Wasser gelöst. — Für Vergoldung wird das beste Bad erhalten, wenn man eine Lösung von reinem braunem Goldchlorid mit Ammoniak fällt und das Knallgold in einer 1proc. Kaliumcyanidlösung auflöst. Die Lösung bringt man dann zum Sieden. Die Goldmenge muss mindestens 1 g in 1 l sein. Wenn man eine rothe Vergoldung wünscht, so setzt man 0,5 g Kupferacetat auf je 1 g Gold hinzu.

III. Gruppe.

Chemische Fabrikindustrie.

Schwefelkohlenstoff, Schwefligsäure.

Elektrischer Ofen zur ununterbrochenen Herstellung von Schwefelkohlenstoff von E. R. Taylor (D. R. P. Nr. 150 826) ist dadurch gekennzeichnet, dass im Innern des Ofens besondere Kanäle für in Stücke gebrochene Kohle, die in ihnen zu den Elektroden geführt wird, angeordnet sind und dass der innere Ofenraum von einem oder mehreren Mänteln umgeben ist, welche einen oder mehrere Kanäle bilden, die mit dem unteren Ende des inneren Ofenraumes in Verbindung stehen und Zufuhrkanäle für den Schwefel bilden, um dadurch sowohl Wärmeverluste zu vermeiden, als auch um die äusseren Enden der Elektroden, in deren Stromkreis ein Umschalter zur Umkehrung des Stromes vorgesehen ist, möglichst abzukühlen. (Patentanspruch.)

Zur Darstellung von Schwefelkohlenstoff im elektrischen Ofen wird nach E. R. Taylor (D. R. P. Nr. 150 980) der Schwefel und die Kohle in ununterbrochener Beschickung derart voneinander getrennt in die Heizzone des Ofens eingebracht, dass der flüssige, nicht leitende Schwefel von unten gegen die freiliegenden Elektroden tritt und diese dadurch beim Ansteigen mehr oder weniger vollkommen umgibt, um dadurch den elektrischen Flammenbogen zu regeln. — Bei dem Ofen (Fig. 126 bis 128 S. 288) ist der Arbeitsraum *h*, in welchen die Elektroden *iklm* am unteren Ende hineinragen, von einem äusseren Mantel *u*, sowie weiteren Mänteln *tsr* umgeben, welche an ihrem unteren Ende mit dem Arbeitsraum *h* durch Kanäle 6 und 7 in Verbindung stehen. Der Ofen besitzt weiter zu einem unten angegebenen Zwecke seitliche Kanäle *no*, welche über den Elektroden münden. Zur Ausführung des Verfahrens wird Schwefel auf den Boden des Arbeitsraumes *h* gebracht und dort um die Elektroden so weit aufgeschichtet, als dies erwünscht wird. Darauf wird Kohle in Stücken auf und zwischen die Elektroden gebracht, um dann Holzkohle oder sonst geeignete Kohlen auf die Lage von Schwefel und leitendem Material aufzubringen. Die leitende Schicht aus der stückweise aufgebrachten Kohle darf nicht zu dick sein, damit

der elektrische Strom hinreichenden Widerstand findet. Beim weiteren Auffüllen des Ofens werden die Kanäle *n* mit stückweise eingeführter Kohle gefüllt, während der obere Raum des Ofens durch einen geeigneten Einlass *q* in dem Dom *e* mit der mit dem Schwefel zu verbindenden Kohle

Fig. 126.

Fig. 127.

v

Fig. 128.

angefüllt wird. Gleichzeitig oder auch nach dem Einfüllen der Kohle wird der Schwefel in Stücken in die den Arbeitsraum umgebenden Mäntel oder Ringräume *u* *t* *s* *r* eingefüllt. Gleichzeitig kann auch Schwefel durch in den äusseren Wandungen vorgesehene Kanäle *v* eingeführt werden. Bei der Zuführung der Elektrizität durch die Elektrodenpaare wird der Schwefel in dem Arbeitsraum *k* geschmolzen und sein Niveau hebt sich beinahe bis zur Oberfläche der Elektroden. Sobald sich der Schwefel der Heizzone nähert, wird die flüssige Schwefelmasse an der Oberfläche verdampft und der Dampf steigt durch die darüber liegende Kohle, welche unterdessen hinreichend erhitzt wurde, um sich mit dem Schwefeldampf zu Schwefelkohlenstoff zu verbinden. Letzterer steigt dann durch die Kohle nach aufwärts und gelangt durch ein geeignetes Ableitungsrohr *z*

zu einem Kühler, in welchem die Dämpfe zu Schwefelkohlenstoff condensirt werden.

Niederschlagen fester Bestandtheile aus Röstgasen. Nach *Metallic Compounds Separation Syndicate* (D. R. P. Nr. 153 641) ist eine Anzahl von Röstöfen mit einer gemeinsamen Niederschlagsvorrichtung in einem Mauerwerk so vereinigt, dass die Gesamtlänge der Kanäle ja nach der Zahl der im Betriebe befindlichen Röstöfen geregelt werden kann, indem die Niederschlagsvorrichtung aus einer Anzahl von in je einer Verticalebene hintereinander angeordneten Kanalgruppen (Schlangen) besteht, die miteinander an den oberen oder unteren Enden durch seitliche, mit Schiebern versehene Kammern in Verbindung stehen.

Magnetkies für Schwefligsäure und Schwefelsäure. Nach A. Sjöstedt (Eng. Min. 78, 336) verwendet man in Sault St. Marie zur Schwefelsäurefabrikation einen Magnetkies mit 28 Proc. Schwefel, 3 Proc. Nickel, 0,5 Proc. Kupfer und 50 Proc. Eisen; die Röstung geschieht in einem abgeänderten Herreshoff-Ofen, bei dem 4 Schächte zu einem Block vereinigt sind. Die Öfen sind muffelartig für Gasheizung eingerichtet.

Die Verdampfungswärme für Schwefeldioxyd bestimmte T. Estreicher (Z. physik. 1904, 597) zu 95,9 cal. für 1 g, somit moleculare Verdampfungswärme zu 6138 cal.

Einathmung von Schwefligsäure haltiger Luft ist nach K. Kisskalt (Z. Hyg. 48, 269) für Lungentuberkulose schädlich, nicht nützlich, wie vielfach behauptet ist.

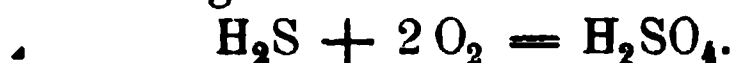
Entzündung von Schwefelkohlenstoff. C. Pape (Chemzg. 1904, 1201) macht folgende Mittheilung: Schwefelkohlenstoff wurde aus einer Glasflasche in einen Glasballon umgefüllt. Auf dem Ballon befand sich ein Metalltrichter. Als der Arbeiter kaum mit dem Eingiessen begonnen hatte, schlug eine Flamme auf und der Ballon brannte. Der Ballon stand auf freiem Felde, in einem Umkreis von etwa 100 m war keine Feuerstelle vorhanden. Die Entzündung konnte nur durch Reibungselektricität entstanden sein; der von dem Flüssigkeitsstrahl getroffene Metalltrichter war durch den Glasballon vom Erdboden vollständig isolirt, ausserdem war die Luft an dem Tage sehr warm und trocken. Aehnliche Fälle sind mit Aether vorgekommen. Um derartige Gefahren zu vermeiden, sollte man beim Umfüllen leicht brennbarer Flüssigkeiten in Glasballons nur Glastrichter benutzen.

Schwefelsäure.

Reactivirung unwirksam gewordener Platincontactmasse. Die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 148 196) hat die Beobachtung gemacht, dass unwirksam gewordene Platincontactmasse durch trockene schweflige Säure reactivirt wird, wenn man die letztere entweder allein oder im Gemenge mit anderen sauerstofffreien oder sauerstoffarmen Gasen oder in Form von Röstgasen mit überschüssigem Schwefeldioxydgehalt, welcher den normalen Umsatz nicht erreichen lassen würde, bei höherer Temperatur, z. B. der

Temperatur des Contactprocesses, durch die Contactmasse leitet. Der Vortheil dieses neuen Verfahrens gegenüber den bisher bekannten besteht darin, dass in die Schwefelsäure bez. schweflige Säure keine fremden Substanzen eingeführt werden, so dass keine Verunreinigung oder Verdünnung eintritt, und dass in Folge der Trockenheit des anzuwendenden Gases die Apparate nicht angegriffen werden.

Herstellung von Schwefelsäure aus Schwefelwasserstoff. Leitet man nach United Alkali Co. (D. R. P. Nr. 157589) Schwefelwasserstoff im Gemisch mit Luft über fein zertheiltes Platin oder eine andere der bekannten Contactsubstanzen, so vollzieht sich die Umsetzung



Wegen der Bildung von Schwefelsäure ist der Contactsubstanz ein Träger zu geben, welcher dem Angriff der Schwefelsäure widersteht. Als solcher hat sich z. B. Natriumsulfat als sehr zweckentsprechend erwiesen. Die Ausbeute ist eine sehr befriedigende. Das Verfahren bietet ein werthvolles Hilfsmittel zur Nutzbarmachung von wasserdampfhaltigen Gasgemischen, welche neben Schwefeldioxyd Schwefelwasserstoff in grösserer Menge enthalten, wie z. B. die beim Chance-Claus-Process entfallenden Abgase¹⁾. Die Gase, welche Schwefelwasserstoff enthalten, werden mit Luft gemischt in einen eisernen Apparat geleitet, dessen vorderer Theil mit zerbrochenen Ziegelsteinen o. dgl. und dessen hinterer Theil mit der Contactmasse gefüllt ist. Die Chance-Abgase bestehen ungefähr aus 1,5 Proc. Schwefelwasserstoff und 1,5 Proc. schwefliger Säure und werden direct ohne vorherige Trocknung mit Luft gemischt in den Apparat geleitet. Es wurde gefunden, dass, wenn die Gase auf ungefähr 538° erhitzt werden, eine Ausbeute von über 90 Proc. erhalten werden kann, und füllt man zu diesem Zweck in den vorderen Theil des Apparates die zerbrochenen Ziegelsteine, welche das Vorwärmen auf billigere Weise bewirken, als wenn der ganze Apparat mit der Contactmasse gefüllt wäre. Der mit zerbrochenen Ziegelsteinen gefüllte Theil des Apparates wird mit directem Feuer auf ungefähr 540° erhitzt und ist so eingerichtet, dass die Feuerabgase den mit der Contactmasse gefüllten Theil umstreichen, da die Reactionstemperatur kaum genügt, in der Contactmasse die nöthige Temperatur zu erhalten.

Darstellung von Schwefelsäureanhydrid. Nach Angabe des Vereins chemischer Fabriken in Mannheim (D. R. P. Nr. 154084) hat sich ergeben, dass die Gegenwart von Arsen in der Contactmasse deren Contactwirkung erhöht; es gelangt daher als Contactsubstanz ein Eisenoxyd bez. eisenoxydhaltige Masse (Kiesabbrand) zur Anwendung, die zuvor mit einer gewissen Menge von Arsen beladen worden ist. Um die gesammte Contactmasse arsenhaltig zu halten, wird

1) Vgl. F. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie Bd. 1 S. 482 (Leipzig 1900).

der Contactraum von oben nicht mehr mit arsenfreier Contactmasse beschickt, sondern mit einer Masse, welche bereits von Haus aus bis zu einem gewissen Grade arsenhaltig ist. Steht solche arsenhaltige Contactmasse nicht ohne Weiteres zur Verfügung, so wird sie in der Weise bis zu einem gewissen Grade arsenhaltig gemacht, dass man sie mit arseniger Säure oder Arsensäure versetzt. Die künstliche Zufuhr von Arsen zur Contactmasse darf selbstredend nicht so weit getrieben werden, dass die Masse ihre Fähigkeit, noch Arsen aus den Röstgasen aufzunehmen und diese davon zu befreien, verliert. Ist arsenhaltige Masse ohnehin vorhanden, so ist dafür Sorge zu tragen, dass sie mit nicht arsenhaltiger Masse bis zu einem solchen Grade vermischt wird, dass die erwähnte Arsenaufnahme aus den Röstgasen noch in ausgiebiger Weise stattfinden kann. (Vgl. S. 294.)

Darstellung von Schwefelsäureanhydrid und Schwefelsäure. Nach V. Hölbling und H. Ditz (D. R. P. Nr. 149 677) steht die katalytische Wirkung der im Hauptpat. (J. 1903, 260) angeführten Contactmasse für die Darstellung von Schwefelsäureanhydrid in einer gewissen Abhängigkeit von der Zusammensetzung der verwendeten Sulfatgemische. Als besonders günstig erwiesen sich jene Gemische, die neben den Cersulfaten auch einen grösseren Gehalt an Praseodym- bez. Didymsulfat enthielten. Damit in Uebereinstimmung steht die That- sache, dass bei Contactversuchen mit Gemischen von Neodym- und Praseodymsulfat, besonders mit solchen, die einen grösseren Gehalt an Praseodymsulfat enthielten, eine relativ günstige katalytische Wirkung beobachtet wurde. Es wird die katalytische Wirkung des Cers durch die Gegenwart der Sulfate der anderen Erden im günstigen Sinne beeinflusst. Nach den gemachten Beobachtungen scheint das Didymsulfat, ganz besonders aber das darin enthaltene Praseodymsulfat diesen günstigen Einfluss auszuüben, wenn auch dabei den anderen Bestandtheilen des Sulfatgemisches, wie den Sulfaten des Th, La, Y, Zr u. s. w. ein gewisser Antheil an der Erhöhung der katalytischen Wirkung des Cers wahrscheinlich auch zukommt. Wie Versuche zeigten, konnten die Ausbeuten an SO_3 , die bei Anwendung von für die katalytische Wirkung weniger günstig zusammengesetzten Sulfatgemischen nur 70 bis 80 Proc. betrugen, durch Zusatz von Didymsulfat bez. Praseodymsulfat oder durch Mischung mit didymreichen bez. praseodymreichen Sulfatgemischen bedeutend erhöht, ja dadurch nahezu zu theoretischen gemacht werden. Die Erhöhung der katalytischen Wirkung kann natürlich auch in der Weise bewirkt werden, dass man je nach der Zusammensetzung des betreffenden Sulfatgemisches einen kleineren oder grösseren Theil der weniger wirksamen Sulfate aus demselben entfernt und die zurückbleibende, didymreichere bez. praseodymreichere Masse als solche oder nach passender Mischung mit didym- bez. praseodymärmerer Masse als Contactmaterial verwendet. — Z. B. ergaben 20 g eines Sulfatgemisches mit ungefähr 45 Proc. Cersulfat, welches für sich 66 Proc. SO_2 in SO_3 umsetzte, bei Zusatz von 1 g Cersulfat 77 Proc. Umsetzung, bei weiterem Zusatz von

1 g Cersulfat 73 Proc. Umsetzung. Da somit durch Erhöhung des Gehaltes an Cersulfat die Ausbeute nicht erhöht werden konnte, wurde 1 g käufliches Didymsulfat zugesetzt; dabei stieg die Ausbeute an SO_2 auf 85 Proc. Eine weitere Erhöhung des Didymzusatzes um 1 g steigerte die Ausbeute auf 92 Proc. Eine neuerliche Erhöhung des Didymgehaltes um 1 bis 2 g verringerte die Ausbeute an SO_2 wieder. Es war somit die günstigste Zusammensetzung für diese Masse ermittelt. — Ganz analog waren die Verhältnisse beim Zusatze von käuflichem Praseodymsulfat, während beim Zusatze von käuflichem Neodymsulfat ähnliche günstige Wirkungen auf die Ausbeuten an Anhydrid nicht eintraten. — Bezüglich der Dauer der Wirksamkeit des Contactmaterials bez. des Einflusses der Verunreinigungen der Röstgase, speciell des beim Platincontactverfahren so schädlichen Arsens wurde festgestellt, dass selbst sehr arsenreiche Röstgase, ohne dass die Ausbeuten eine Verringerung erfahren, verwendet werden können. Die in den Röstgasen enthaltenen Arsenverbindungen werden von dem Sulfatgemisch zurückgehalten. Bei der Durchführung des Verfahrens ist es demnach nicht nöthig, eine Vorreinigung der Röstgase von Arsen durchzuführen und man erhält trotzdem eine arsenfreie Schwefelsäure bei andauernder, unveränderter Wirksamkeit der Contactmasse.

Verfahren zur gleichzeitigen Darstellung und Trennung von Salz- und Schwefelsäure durch Einwirkung eines Gemisches von schwefliger Säure und Chlor nach dem Gegenstromprincip auf Wasser vom Consortium für elektrochemische Industrie (D. R. P. Nr. 157 043) ist gekennzeichnet durch die Verwendung derart begrenzter Wassermengen, dass einerseits eine salzsäurefreie hochgradige Schwefelsäure abfließt, während andererseits gasförmige Salzsäure aus dem Reactionsraume entweicht. — Man führt in einem geeigneten, mit Steinen gefüllten Reactionsturm, in welchen unten reine oder verdünnte schweflige Säure (Pyritgase) und Chlor einströmen, von oben nur so viel Wasser ein, als der Bildung von gasförmiger Salzsäure und concentrirter (65 bis 80proc.) Schwefelsäure entspricht. Die Reaction geht bis zum Verbrauch des letzten Restes der Gase vor sich, wenn man den reagirenden Stoffen genügend Zeit zur Einwirkung aufeinander lässt, was durch passende Grösse des Reactionsraumes zu erreichen ist. Beim Beginne des Processes findet an der Stelle des Zusammentreffens der Gase mit dem Flüssigkeitsstrom zunächst eine heftige Reaction statt, deren Product ein Gemisch von wässriger Salzsäure und Schwefelsäure ist. Dieses sinkt im Reactionsraume nach unten und trifft auf seinem Wege mit neuen Mengen des Gemisches unter Bildung neuer Säuremengen zusammen, bis sich ein Sättigungsgemisch von Salz- und Schwefelsäure bildet. Ist dieser Punkt erreicht, so verdrängt die im weiteren Verlaufe der Reaction des Gasgemenges mit der Flüssigkeit sich bildende Schwefelsäure die Salzsäure aus dem Säuregemisch in der Weise, dass eine immer concentrirtere und an Salzsäure ärmer werdende Schwefelsäure zu Boden sinkt, während die Salzsäure bis auf den letzten Rest gasförmig nach oben

entweicht. Sie wird nicht absorbiert, weil sie auf ihrem Wege bis zu einer gewissen Höhe des Thurmes nur mit an Salzsäure gesättigten Säuregemischen zusammentrifft. Oberhalb der Stelle, an welcher die Hauptreaction zwischen dem Gasgemische und der Flüssigkeit vor sich geht, finden sich bei ununterbrochener Wasserzufuhr neben indifferenten Gasen und geringen Resten noch unvereinigter Gase nur gasförmige Salzsäure, Wasserdampf, wässrige Salzsäure und Wasser. Ein Theil der dieses Gebiet durchstreichenden Salzsäure wird vom Wasser absorbiert und dadurch wieder dem Reaktionsgebiete zugeführt, während der Rest gasförmiger Salzsäure gemischt mit Wasserdampf und geringen Resten unvereinigter Gase den Thurm oben verlässt, um in geeigneter Weise weiter verarbeitet zu werden. — Die im Verlaufe des Processes frei werdende Wärmemenge befördert die Trennung der Säuren aus dem Säuregemische. Sie kann ferner durch die Verwendung heisser Pyritgase, welche auch zur Concentration der Schwefelsäure beiträgt, erleichtert werden. Es hat sich weiter gezeigt, dass an Stelle von Wasser vortheilhaft wässrige Salzsäure in den Reactionsturm geführt wird. Wenn man nämlich Wasser anwendet, so trifft dasselbe im oberen Theile des Thurmes mit gasförmiger Salzsäure zusammen. Es findet eine starke Wärmeentwicklung statt. Ein schwer bestimmbarer Theil des Wassers verdampft oder wird als Nebel fortgerissen, und der regelmässige Verlauf der Reaction wird gestört. Diese Uebelstände werden vermieden, wenn an Stelle von Wasser Salzsäure, vortheilhaft concentrirte Salzsäure benutzt wird.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 157 044) hat sich gezeigt, dass bei der Ausführung des Verfahrens eine Ungleichförmigkeit der Gasströme leicht dahin führen kann, dass schweflige Säure und Chlor in die Condensationsanlage für Salzsäure gelangen und hier miteinander reagiren. Dies führt zur Bildung von Schwefelsäure, welche die Salzsäure verunreinigt. Es hat sich zur Vermeidung dieser Uebelstände als zweckmässig erwiesen, Chlor im Ueberschuss über das äquivalente Verhältniss der Gase zu verwenden. Zunächst könnte man annehmen, dass mit gleichem Erfolge ein Ueberschuss von schwefliger Säure verwendet werden könne. Dieser Ueberschuss würde aber bei der grossen Löslichkeit von schwefliger Säure in Salzsäure in letzterer gelöst bleiben und durch Luft zu Schwefelsäure oxydirt werden. Bei diesem Verfahren gelangen Spuren freien Chlors in die Salzsäure. Um diesem Uebelstande abzuhelpen, wird von der Condensation der Salzsäure in den Gasen eine Absorption des freien Chlors durch Mittel, welche Chlor binden, herbeigeführt. Hierzu haben sich z. B. Eisenchlorür, Schwefelwasserstoff, Metallsulfide u. dgl. als geeignet erwiesen. Man kann auch andere, das Chlor absorbirende Mittel, z. B. Holzkohle, anwenden.

Katalytische Darstellung des Schwefeltrioxyds.
Nach G. Lunge und K. Reinhardt (Z. angew. 1904, Sonderabdr.) ergaben Versuche mit reinem Eisenoxyd im Porzellanrohre beim Ueberleiten von völlig trockener Luft und Schwefeldioxyd folgende Resultate:

Temperatur	Mittlerer Gehalt des Gasgemisches an SO ₂ in Proc.	Mittlere Geschwindigkeit des Gasstromes in 1 cc für 1 Minute	Versuchsdauer in Minuten	Umwandlung des SO ₂ in Proc.
450°	24	3,2	75	6,4
450°	22	3,4	75	10,6
485°	20	4,3	75	18,0
485°	22	2,5	90	20,7
500°	22	2,7	110	31,0
500°	17	3,9	110	27,8
528°	20	3,9	120	42,8
528°	22	3,0	120	39,3
528°	21	3,4	120	44,1
548°	20	3,3	110	54,2
548°	23	3,1	135	54,2
548°	18	3,4	120	56,0
562°	20	4,0	135	59,1
562°	20	3,5	135	60,7
562°	20	2,8	135	59,7
577°	23	3,4	135	67,5
577°	20	4,8	120	65,0
577°	21	4,3	135	64,3
595°	22	4,5	135	65,0
595°	21	3,3	135	64,1
595°	20	4,2	135	63,6
625°	23	3,0	150	70,3
625°	22	3,5	120	71,5
625°	24	3,4	150	69,8
652°	23	4,4	120	64,8
652°	28	4,4	140	63,4
652°	25	4,0	120	64,3
677°	22	5,0	135	58,6
677°	21	3,5	90	59,8
677°	20	4,0	120	56,0
700°	23	3,2	105	49,5
700°	21	3,1	135	48,2
700°	20	3,2	105	47,4

Die Bildung von SO₃ ist also schon bei 450° merklich, sie steigt gleichmässig und erreicht bei 625° ihren Höchstwerth. Es hat hierauf keinen merklichen Einfluss, ob die Gase nur durch concentrirte Schwefelsäure oder ausserdem noch durch Phosphorpentoxyd getrocknet werden. Mit arseniger Säure beladene Kiesabbrände ergaben im besten Falle ungefähr dieselben Umwandlungsgrade wie das reine Eisenoxyd. Ebenfalls auf denselben Maximalumwandlungsgrad von etwa 70 Proc. kommt man mit auf nassem Wege erhaltenem Ferriarseniat, und zwar bei derselben Temperatur (625°). Erheblich weniger günstig wirkt auf nassem Wege hergestelltes Ferriarsenit, das aber keine einheitliche Verbindung gewesen zu sein scheint. Auch eisenfreies Arsenpentoxyd besitzt starke katalytische Funktionen für die Reaction: $\text{SO}_2 + \text{O} = \text{SO}_3$, die ihr Maximum bei einer un-

gefähr 50° höheren Temperatur erreicht. — Die Beimischung von Kupfersulfat oder Kupferoxyd zu Eisenoxyd ist bei geringen Mengen des Kupfers ohne Einfluss; grössere Mengen von Kupferoxyd setzen die katalytische Wirkung deutlich herab, und reines Kupferoxyd besitzt eine noch geringere Wirkung. — Jenaer Glas und glasirtes oder unglasirtes Berliner Porzellan besitzen eine sehr geringe katalytische Wirkung für die vorliegende Reaction; sie ist erst bei 700° überhaupt merklich und quantitativ kaum bestimmbar. Dagegen hat reines Siliciumdioxyd, sowohl im Zustande von Bergkrystall, wie als amorphes Quarzglas eine ganz deutliche, bei 700° ihr Maximum (bis 10 Proc.) erreichende katalytische Wirkung auf die Umwandlung von Schwefeldioxyd zu Schwefeltrioxyd.

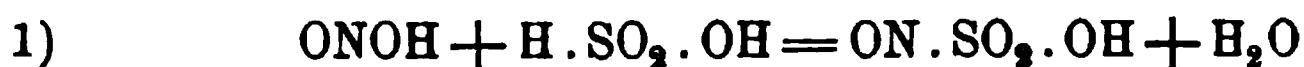
Tangentialsystem für Schwefelsäurefabrikation. E. Hartmann und E. Benker (Z. angew. 1904, 554) halten die gewöhnliche Form der Bleikammern für vortheilhafter als das Meyer'sche Tangentialsystem. — Th. Meyer (das. S. 926) widerspricht.

Zur Temperaturregelung in Bleithürmen empfiehlt H. Rabe (Z. angew. 1904, 8) Weichbleiröhren, welche entsprechend gestützt werden.

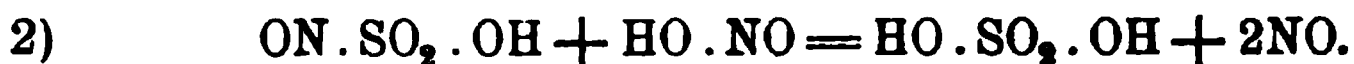
Die beim Bleilöthen durch Arsenhaltige Rohstoffe für die Arbeiter entstehenden Gefahren bespricht G. Lunge (Chemzg. 1904, 1169) auf Grund der Versuche von R. Robertson. Wenn man die als in der Praxis für „möglichst arsenfreie“ Materialien ermittelten Werthe von 0,0005 Proc. As für das Zink und 0,00022 Proc. As für die Schwefelsäure zu Grunde legt und ausrechnet, wie viel diese Mengen z. B. für eine Bleilötherwerkstatt betragen, wo wöchentlich 22 cbm Wasserstoff entwickelt werden, so findet man eine Gesamtmenge von $0,64 \text{ g As} = 0,66 \text{ g AsH}_3 = 180 \text{ cc AsH}_3$ oder 0,0008 Vol.-Proc. des Wasserstoffs. Beim Verbrennen würden sich hieraus $0,845 \text{ g As}_2\text{O}_3$ entwickeln, also für einen Arbeitstag 0,141 g. Nach Reynolds sollen acute Vergiftungssymptome eintreten, wenn täglich $0,078 \text{ g As}_2\text{O}_3$ in den Körper gelangen. Es ist jedenfalls ausgeschlossen, dass eine solche Menge von einem der Bleilöther eingeathmet werden kann, wenn überhaupt nur 0,141 g im Tage in die gesammte Werkstattluft gelangen. Die Gefahr einer Vergiftung durch diese Luft ist also zu vernachlässigen; eher könnte eine solche durch den an einzelnen Stellen sich ansammelnden Staub entstehen, in dem in der That die relativ bedeutende Menge von 0,005 Proc. As_2O_3 gefunden wurde. Auch diese Gefahr wird verschwinden, wenn für gute Lüfterneuerung und für Verhütung von Staubansammlungen gesorgt wird. — Es ist ferner die Vorschrift zu erlassen, dass nur Leitungsschlauch von guter Qualität verwendet werde, bei dem ein Lecken nicht zu befürchten ist. — Die Entfernung des Arsenwasserstoffs durch Waschen des Wasserstoffgases ist natürlich das sicherste Mittel zur Verhütung von Unfällen. Robertson fand, dass eine Lösung von Kupfervitriol nicht immer das Arsen vollständig entfernt, indem wahrscheinlich das Arsenkupfer durch übergerissene Säure wieder zersetzt wird. Dagegen fand er, dass das Arsen vollständig zurückgehalten wird,

wenn man das Gas durch eine 5proc. Lösung von übermangansaurem Kalium wäscht, welche den Arsenwasserstoff in Säuren des Arsens verwandelt. Ebenso wirkt Chromsäure in schwefelsaurer Lösung. — Lunge empfiehlt die Anwendung von elektrolytisch hergestelltem Wasserstoff zum Bleilöthen. Zwar würde auch dieser Spuren von Arsenwasserstoff enthalten können, wenn die Leitfähigkeit des Wassers durch Zusatz von gewöhnlicher Schwefelsäure erzielt worden wäre, aber es scheint, dass dies für technische Elektrolyse des Wassers nirgends geschieht, sondern dass man diese stets in alkalischen Lösungen vornimmt. Ebenso muss natürlich der bei der Elektrolyse von Alkalichloriden an der Kathode entweichende Wasserstoff immer arsenfrei sein.

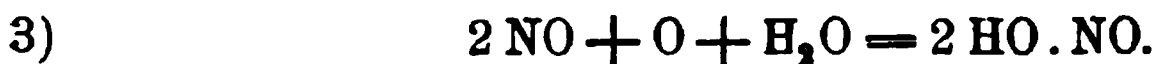
Theorie des Bleikammerprocesses. Nach F. Raschig (Z. angew. 1904, 1400) ist in der Bleikammer schweflige Säure, salpetrige Säure im Ueberschuss, auch das nöthige Wasser, und er meint, dass in der Kammer dieselbe Reaction stattfindet, wie in wässriger Lösung auch: Zuerst tritt schweflige Säure mit salpetriger Säure zu Nitrososulfosäure zusammen:



Diese zerfällt in Schwefelsäure und Nitroxyl, welches sodann durch ein zweites Molecül salpetriger Säure zu Stickoxyd oxydirt wird; oder aber, was im Ergebniss auf dasselbe hinauskommt, die Nitrososulfosäure tritt direct mit salpetriger Säure zu Stickoxyd und Schwefelsäure zusammen:



Schliesslich geht Stickoxyd unter der Einwirkung des in der Kammer stets vorhandenen Sauerstoffs und des Wassers wieder in salpetrige Säure über:



Diese drei Formeln erklären den ganzen Bleikammerprocess.

Theorie des Bleikammerprocesses. G. Lunge (Z. angew. 1904, 1660) verwirft die Theorie Raschig's und bezeichnet dessen drei Gleichungen als hinfällig. — Raschig (das. S. 1777) widerspricht.

Physikalische Chemie des Bleikammerprocesses. M. Trautz (Z. physik. 47, 513) bespricht die verschiedenen Theorien, nach denen aber folgende Fragen noch ungelöst sind: 1. Wie wirkt das Schwefeldioxyd im Gloverthurm auf die Nitrosylschwefelsäurelösung denitrirend? 2. Wie entsteht aus dem so sich bildenden Gasgemisch Nitrosylschwefelsäure? 3. Wie und wie weit kann die Nitrosylschwefelsäure in den Kammern durch Temperatur- und Concentrationsdifferenzen denitriert werden? 4. Welchen Einfluss hat die Temperatur auf den Process, und besteht ein Temperaturoptimum? 5. Auf welchem Wege entsteht der grösste Antheil der Schwefelsäure? — Nach den ausgeführten Versuchen nimmt ein etwa 90 bis 140° heisses Gemisch von

etwa 7 Proc. Schwefeldioxyd mit Luft beim Ueberleiten über eine Lösung von Nitrosylschwefelsäure in 67 bis 76 proc. Schwefelsäure im Gloverthurme Stickoxyd, Stickstoffdioxyd und Wasser auf und setzt beim Durchleiten durch die Bleikammern die aus diesem Gasgemische entstehende Schwefelsäure ab. Diese enthält noch Nitrosylschwefelsäure und wird davon durch Zufuhr von Wasser, durch Einwirkung von Schwefeldioxyd und durch Temperaturdifferenzen befreit. — Nach ferneren Versuchen ist die Hydrolyse der Nitrosylschwefelsäure, durch örtlich getrennte Temperatur- und Konzentrationsdifferenzen hervorgebracht, nicht die productivste Reaction des Systems. Die unmessbar hohen Reaktionsgeschwindigkeiten in den Kammern gestatten aber vorläufig noch nicht, zu sagen, welche Reactionen besonders vorwiegen. — Schliesslich wird folgendes Reactionsschema aufgestellt:

- 1) $\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2(\text{NO} \cdot \text{OH})$
- 2) $2(\text{NO} \cdot \text{OH}) + 2(\text{H} \cdot \text{SO}_3\text{H}) \rightarrow 2(\text{NOSO}_3\text{H}) + 2\text{H}_2\text{O}$
 $\rightarrow \text{NO} \cdot (\text{SO}_3\text{H})_2 + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$
- 4) $\text{NO}(\text{SO}_3\text{H})_2 + 2\text{NO} \cdot \text{OH} \rightarrow 3\text{NO} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$
- 5) $2\text{NO} + \text{O} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{NO}_2\text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$
- 6) $2\text{ONOSO}_3\text{H} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{NO}(\text{SO}_3\text{H})_2 \rightarrow 4\text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{NO}$ (analog 4)
- 7) $\text{ONOSO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO} \cdot \text{OH}$ (Lunge)
- 7) 2) 3) 4) zusammengefasst, ergibt die Bruttogleichung:
- 8) $2\text{SO}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{ONO} + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NO}$ (Lunge).

Ferner findet statt:

- 9) $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ (Lunge-Porschnew).

Also die Summengleichung für den ganzen Vorgang:

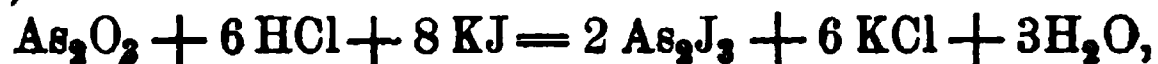
- 10) $2\text{NO} + \text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 = 2\text{NO} + \text{H}_2\text{SO}_4$

NO also der Katalysator, der aus der Bruttogleichung herausfällt.

Concentration der Schwefelsäure. Nach L. Kessler (Mon. sc. 18, 557) ist zwar die Einrichtung einer Kessler'schen Concentration etwas höher als die für den Benker'schen Apparat. Diese Mehrkosten werden aufgewogen durch den geringeren Raumbedarf, die geringeren Temperaturen und Materialverluste. Denn Platin, Blei und Gusseisen widerstehen nicht der chemischen Einwirkung, Glas und Porzellan sind häufigem Bruch ausgesetzt. Der Kohlenverbrauch ist bei der Kesslerconcentration nicht grösser; ein Säureverlust fast ganz ausgeschlossen. Der Apparat steht den mit Blei und Porzellan arbeitenden nur dann nach, wenn es sich darum handelt, mit organischen Stoffen verunreinigte Säure zu regeneriren, wie die aus der Petroleumraffination stammende. Aber auch die bei der Fabrikation von Nitroglycerin, Schiessbaumwolle, Nitrobenzol u. s. w. abfallende Säure kann damit verarbeitet werden.

Zur Bestimmung der Gesamtsäuren in Abgasen der Schwefelsäurefabriken saugt H. J. Weston (J. Chemical 22, 1279) die Gase durch zwei Waschflaschen mit Wasserstoffsuperoxyd und drei Flaschen mit Alkalisuperoxyd.

Zur Bestimmung von Arsen in Schwefelsäure und Salzsäure fällt man nach N. G. Blattner und J. Brasseur (Chemzg. 1904, 211) Arsen mit Jodkalium:



filtrirt, zersetzt das Jodid mit Wasser und titirt die Arsenigsäure mit Jodlösung.

Die Bestimmung von Schwefelsäure in Gegenwart von Eisen bespricht G. Lunge (Z. angew. 1904, 913), indem er sich gegen die Angaben von Silberberger wendet.

Ammoniak.

Abtreibeapparat für Ammoniakwasser. Nach Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Actiengesellschaft (D. R. P. Nr. 150 227) sind in den übereinander liegenden Zellen α (Fig. 129 u. 130) des Apparates die Dampfeintrittsstutzen b mit den Deckhauben c in bekannter Weise angeordnet. Die in den einzelnen Zellen α versetzt zueinander liegenden Ueberlaufrohre d sind in den Zellenböden e lose

Fig. 129.

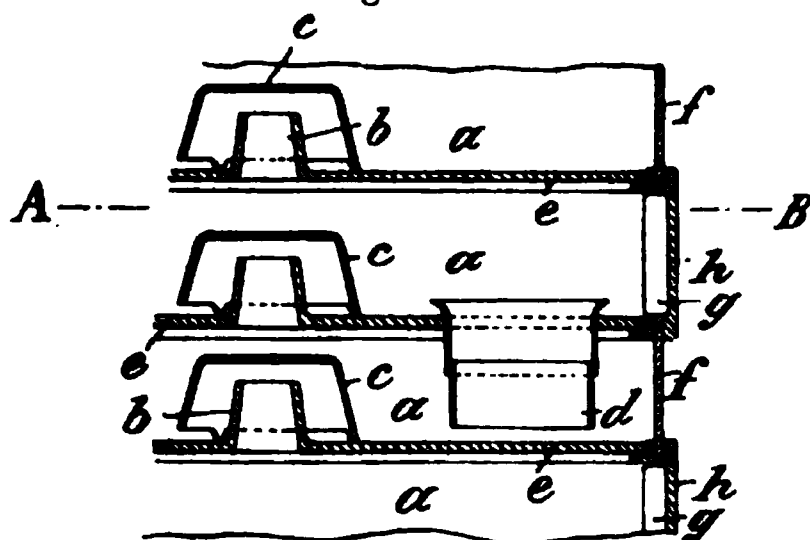
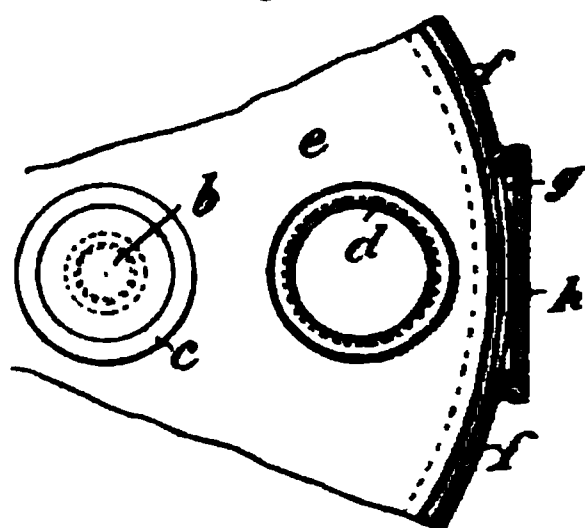


Fig. 130.



eingesetzt, so dass sie durch eine in der Wandung f des Apparates vorgesehene Seitenöffnung g nach Entfernung eines die letztere abdeckenden Verschlussdeckels h leicht herausgenommen und gereinigt werden können. Um die Oeffnung g möglichst klein halten zu können und dadurch die Wandung f möglichst wenig zu schwächen, ist es zweckmässig, die Ueberlaufrohre d aus zwei oder mehreren teleskopartig ineinander schiebbaren Rohrstücken zusammenzusetzen, die in zusammengeschobenem Zustande nur eine geringe Höhe besitzen und daher durch eine verhältnissmässig schmale Oeffnung der Wandung f aus dem Apparate entfernt werden können. — Die Einrichtung ermöglicht, die Ueberlaufrohre im Bedarfsfalle leicht und rasch auswechseln zu können, ohne den Abtreibeapparat ausser Betrieb setzen zu müssen.

Nach Angabe derselben Actiengesellschaft (D. R. P. Nr. 150 228) bezweckt der folgende Apparat die in einzelne Felder getheilten Zellenböden des Abtreibeapparates so abzustufen, dass in jeder Zelle ein sich über die ganze Fläche des Zellenbodens ausdehnender gleicher Flüssigkeitsstand

erzielt wird, indem sämtliche Dampfhauben gleich tief in die Flüssigkeit eintauchen. Bei dieser Einrichtung wird eine durchaus gleichmässige Durchströmung und Einwirkung des Dampfes in allen Theilen jeder Zelle gewährleistet. Fig. 131 zeigt die Draufsicht eines nach der Erfindung gebauten Zellenbodens des Apparates. Hier bezeichnet *a* die einzelnen Zellen, *b* die Dampfeintrittsstutzen mit den Deckhauben *c* und *d* die Ueberlaufrohre. Um den auf die Tauchung der Hauben *c* durch die in den Zellen *a* auftretende Stauung des Wassers ausgeübten Einfluss aufzuheben bez. auszugleichen, wird der Boden der Zellen derartig abgestuft, dass er von der Zulaufstelle nach der Ablaufstelle des Wassers der jeweiligen Stauung entsprechend abfällt. Jeder Zellenboden ist in drei Felder *e f g* getheilt, deren einzelne Theile unter sich abgestuft sind. Der an der Zulaufstelle befindliche Theil *e*¹ des Bodenfeldes *e* liegt am höchsten, während sich die übrigen Theile *e*² *e*³ *e*⁴ terrassenförmig abfallend anschliessen. In ähnlicher Weise sind die Theile des Bodenfeldes *f* von *f*¹ nach *f*² und die Theile des Bodenfeldes *g* von *g*¹ nach *g*² bis zum Ueberlaufrohre *d* abgestuft, so dass das bei *e*¹ eintretende Wasser die Zelle *a* in der Pfeilrichtung im Zickzackwege durchlaufen muss. Da die sonst durch die Stauung des Wassers am stärksten beeinflussten Dampfeintrittsstutzen *b* des Bodenfeldes *e* am höchsten liegen, so haben ihre Hauben *c* dieselbe Eintauchtiefe, wie die Hauben der in dem niedriger liegenden, aber dafür der Stauung weniger ausgesetzten Dampfeintrittsstutzen der Bodfelder *f* und *g*.

Fig. 131.



Darstellung von Ammoniak auf synthetischem Wege. Die Westdeutschen Thomasphosphat-Werke (D. R. P. Nr. 157 287) wollen Stickoxyd und Mischgas (vgl. S. 80) oder Wassergas über Contactsubstanzen leiten. Beim Ueberleiten von Gemengen dieser Gase mit Stickoxyd über eine Contactsubstanz entsteht, da ihnen Kohlenoxyd beigemengt ist, Ammoniumformiat bez. dessen Zersetzungsproducte. Versuche haben ergeben, dass die Ursache dafür, dass sich Ammoniumformiat bildet, in der frei werdenden Reactionswärme zu suchen ist, und dass man, um Ammoniak zu erhalten, dieselbe durch künstliche Kühlung beseitigen muss. — Das Verfahren wird z. B. in der Weise ausgeübt, dass man auf beliebige Weise erhaltenes Stickoxyd mit Mischgas mengt und das erhaltene Gasgemenge über Platinschwamm leitet. Die freiwerdende Reactionswärme muss durch künstliche Abkühlung des Gefässes, in dem sich die Reaction vollzieht, entfernt werden.

Wie die Versuche ergeben, darf die Temperatur nicht über 80° steigen, wenn Ammoniak erhalten werden soll. — Lässt man gleichzeitig mit den Contactsubstanzen auch dunkle elektrische Entladungen auf das Gasgemenge einwirken, so vollzieht sich die Reaction noch schneller. Es wurde z. B. ein Gasgemisch, bestehend aus 12 Proc. Wasserstoff, 40 Proc. Stickoxyd, 44 Proc. Kohlenoxyd, 4 Proc. Kohlensäure durch ein Doppelrohr geleitet, welches von Kühlwasser umspült war. Das Doppelrohr bestand aus einem inneren Rohr mit ringsum angeordneten Ausströmöffnungen, dessen Oberfläche so mit Platinmoor überzogen war, dass das Gasgemisch durch dasselbe hindurchströmen musste. Dieses Innenrohr war von dem mit Abzugsstutzen versehenen Aussenrohr umgeben. Das Gasgemisch wurde in das Innenrohr eingeleitet, strömte durch die Ausströmöffnungen in den ringförmigen Raum zwischen den Rohren und unterlag dort, sowie schon während des Ausströmens der Einwirkung des Platinmoors, die durch dunkle elektrische Entladungen (erzeugt mittels eines durch eine Accumulatorenbatterie mit elektrischem Strom gespeisten Inductionsapparats, dessen Pole mit Belegungen bez. Drahtwindungen auf der Innenseite des Aussen- bez. der Aussenseite des Innenrohrs verbunden waren) noch verstärkt wurde. Das gebildete Ammoniak, dessen Menge je nach den Versuchsbedingungen schwankt und im Durchschnitt etwa 12 Proc. (bezogen auf das angewendete Gasgemisch) betrug, trat durch den Abzugsstutzen des Aussenrohrs in Absorptionsgefässe über. (Der Nutzen dieses Verfahrens ist wohl zweifelhaft.)

Verfahren zur ununterbrochenen Gewinnung von Ammoniak aus Abwässern durch Einblasen eines heissen Luftstromes von C. Kremer (D. R. P. Nr. 151 980) ist dadurch gekennzeichnet, dass, während die in bekannter Weise unter Luftabschluss mit Kalkmilch behandelten bez. vermengten und in ebenfalls bekannter Weise in der Destillationsblase durch etagenförmig angeordnete Siebböden regenartig vertheilten Abwässer von einer Etage zur anderen niederfallen, durch zwischen je zwei Etagen rings um die Blase führende Rohre heisse Luft durch die tropfenförmig fallende Flüssigkeit hindurch senkrecht zur Fallrichtung nach dem im Mittelpunkt befindlichen Gasabzug geblasen wird, um durch die Stosswirkung die Tropfen zu zerreißen und die Berührungsfläche des heissen Luftstromes zu vergrössern.

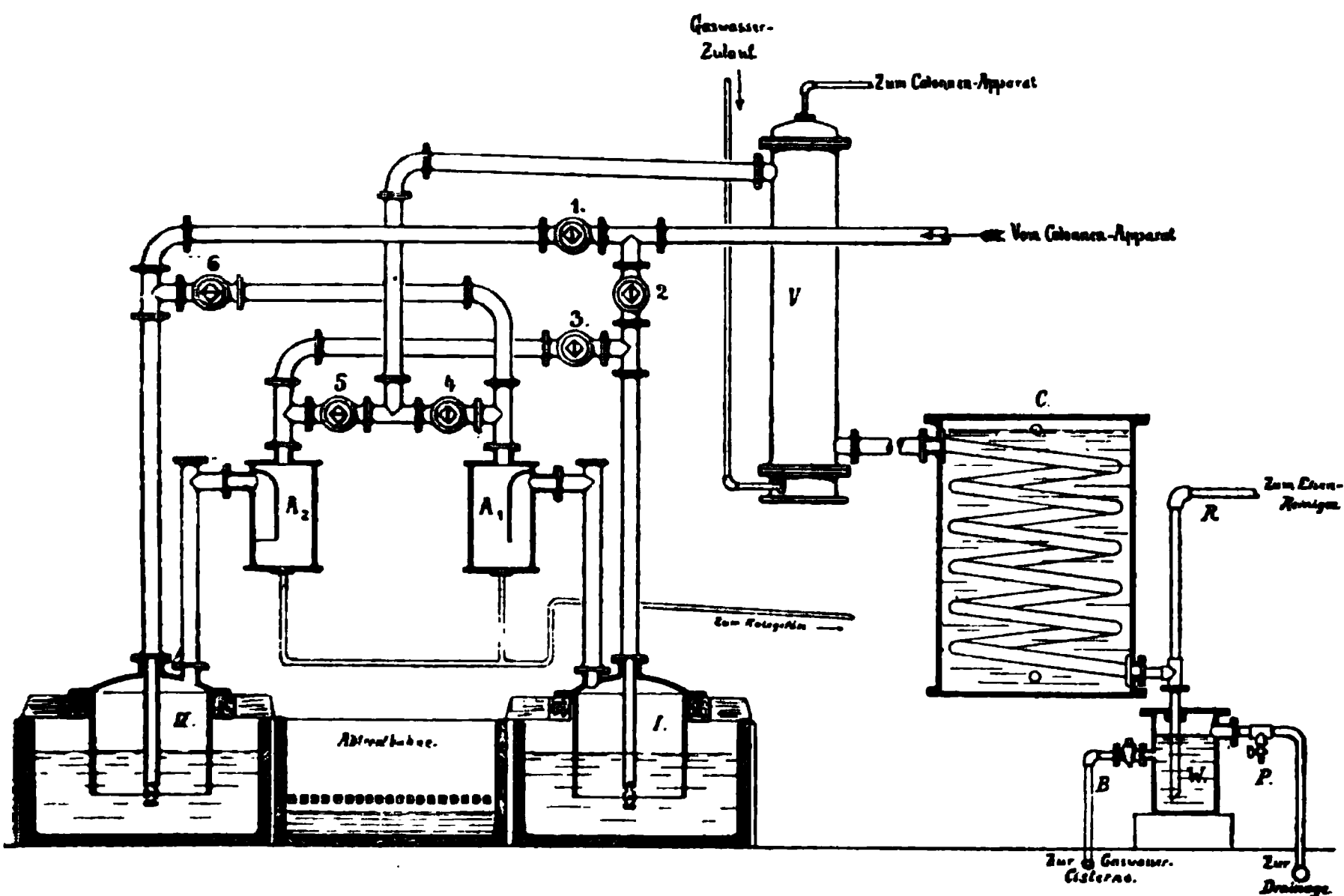
Bei der Destillation von rohem Gaswasser entweicht nach J. A. Schäfer (Amer. Gaslight 1904, 1008) rascher der Schwefelwasserstoff als die Kohlensäure.

Zur Beseitigung des Schwefelwasserstoffes aus den Abgasen der Ammoniumsulfatkästen werden dieselben durch Eisensulfidlösung geleitet (J. Gaslight 1904, 18).

Sättigungsapparat für die Herstellung von Ammoniumsulfat. Nach M. Rosenkranz (J. Gasbel. 1904, 459) durchziehen die aus dem Colonnenapparat kommenden Destillationsproducte zunächst nach der Inbetriebsetzung der Apparatur die Blei-

glocke *I* (Fig. 132). Es sind dann die Hähne 1, 3, 5 und 6 geschlossen, die Hähne 2 und 4 offen. Der Weg, den die Destillationsproducte bei dieser Hahnstellung weiter nehmen müssen (*I. A₁, 4. V. C. (W) R.*), ist ohne Weiteres ersichtlich. Sobald die Schwefelsäure in *I* soweit neutralisirt ist, dass die Absorption anfängt, unvollkommen zu werden (was durch eine Probenahme bei *P* sofort erkannt werden kann), wird Hahn 4

Fig. 132.



geschlossen und Hahn 5 und 6 geöffnet. Die dieser Periode entsprechende Hahnstellung ist in der Skizze angedeutet. Die aus der Glocke *I* kommenden noch ammoniakhaltigen Gase müssen dann den Weg *I. A₁, 6. II. A₂, 5. V. C.* nehmen. Der Kasten *II* ist mit frischer Schwefelsäure beschickt, welche auch die letzten Ammoniakanteile der Destillationsproducte aufnimmt. Nach vollständiger Sättigung der Säure im Kasten *I* werden dann die Hähne 2 und 6 geschlossen und 1 geöffnet. Die Destillation geht ohne Unterbrechung weiter und ist jetzt nur der Kasten *II* im Betriebe; mittlerweile findet das Ausschöpfen des Salzes aus *I*, und das Neueinfüllen der Säure in diesen Kasten statt. In diesem Sinne geht die Arbeit weiter. — Falls man zeitweilig mit nur einem Absorptionskasten zu arbeiten gezwungen ist, so ist für den Fall, um das gegen Ende der Destillation bei *W* in grösseren Mengen auftretende Ammoniak nicht verloren gehen zu lassen, ein zweiter, sonst durch einen Hahn verschlossener Abfluss *B* angebracht, welcher die noch stark ammoniakhaltigen Condensationsproducte in die Gaswassercisterne zurückführt. Man kann also

auch in diesem Falle bis zur vollständigen Neutralisation der Säure im selben Tempo weiter arbeiten und braucht nicht in den letzten 2 bis 3 Stunden die Destillation zu verlangsamen, wodurch viel Zeit erspart werden kann.

Die gasometrische und gravimetrische Bestimmung des Ammoniaks beschreibt E. Riegler (Z. anal. 1903, 677).

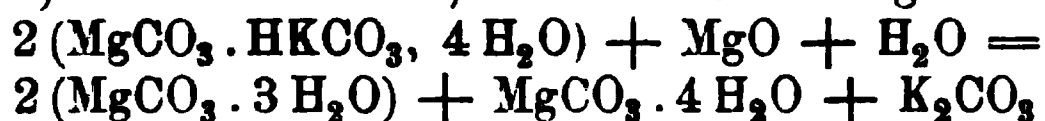
Kaliumverbindungen.

Bohrer für Kalisalze. Nach W. Heine (D. R. P. Nr. 147 805) ist die Anzahl der Kanten und Seitenflächen auf 3 oder wenig mehr beschränkt, so dass der Bohrer geschmiedet werden kann, wodurch eine grössere Dichtigkeit des Metalls und eine grössere Widerstandsfähigkeit desselben erzielt wird, und zwischen den Seitenflächen und der Bohrlochwandung weite Durchlassräume für die Bohrspäne erhalten werden.

Herstellung von Kaliumcarbonat aus Kaliummagnesiumcarbonat. Das Salzbergwerk Neustassfurt (D. R. P. Nr. 155 007) hat bei Ausführung des Pat. 143 409 (J. 1903, 290) gefunden, dass dieses Verfahren mit grösserer Sicherheit ausführbar ist, wenn man während der Zersetzung des Kaliummagnesiumcarbonats das Entweichen der Kohlensäure verhindert oder Kohlensäure direct auf das sich bildende dreifach gewässerte Magnesiumcarbonat einwirken lässt, wobei man auch noch die Temperatur von 80° annähernd auf Siedetemperatur erhöhen kann. So kann der Umwandlung des krystallinischen, dreifach gewässerten Magnesiumcarbonats in amorphes Magnesiumcarbonat mit niedrigem Wassergehalt in wirksamer Weise in Folge der Einwirkung der Kohlensäure vorgebeugt werden. Das gebildete dreifach gewässerte Magnesiumcarbonat ist auch hier nach beendeter Zersetzung des Kaliummagnesiumcarbonats rasch von der gleichzeitig erhaltenen Kaliumcarbonatlösung zu trennen. — Man führt das Verfahren in der Weise aus, dass man, um das Entweichen der Kohlensäure zu verhindern, die Zersetzung in geschlossenen Gefässen unter erhöhtem Druck mit oder ohne Zuführung von Kohlensäure vornimmt, oder dass man während der Doppelsalzzersetzung bei gewöhnlichem Luftdruck Kohlensäure durch Einleiten in die Flüssigkeit auf das sich bildende dreifach gewässerte Magnesiumcarbonat einwirken lässt, wobei die Temperatur annähernd auf Siedetemperatur erhöht werden kann. Wenn man bei gewöhnlichem Luftdruck Kohlensäure in die Flüssigkeit einleitet, ist es vortheilhaft, ein Gasgemisch zu verwenden, welches mehr als 50 Proc. Kohlensäure enthält. Die Zersetzung unter erhöhtem Druck hat den Zweck, das Entweichen von Kohlensäure aus dem Kaliummagnesiumcarbonat zu verhindern, um eine Lösung von Kaliumbicarbonat zu gewinnen. Diese Lösung bez. die in der Lösung vorhandene freie Kohlensäure wirkt conservirend auf das dreifach gewässerte Magnesiumcarbonat, verhindert den Verlust von Krystallwasser und behält somit die Reactionsfähigkeit zur Bildung von Kaliummagnesiumcarbonat aus Chlorkalium. Das Verfahren ermöglicht

also die gleichzeitige Darstellung von reactionsfähigem Magnesiumcarbonat mit grösserer Sicherheit, als es bisher der Fall war, um so mehr, als man auch hierbei die Temperatur annähernd auf Siedetemperatur erhöhen kann. Wenn die Zersetzung des Kaliummagnesiumcarbonats beendet ist, hat die Trennung der Kaliumbicarbonatlösung von dem gebildeten dreifach gewässerten Magnesiumcarbonat rasch zu erfolgen.

Verfahren zur Zersetzung des bei der Potaschedarstellung nach dem Magnesiaverfahren als Zwischenproduct auftretenden Kaliummagnesiumcarbonates gemäss Pat. 135329 der Deutschen Solvay-Werke A.-G. (D. R. P. Nr. 157354) ist dadurch gekennzeichnet, dass man an Stelle der nach diesem Patent (J. 1902, 331) zu verwendenden, durch die Gleichung



ausgedrückte Magnesiummenge einen diese Menge beliebig übersteigenden Ueberschuss an Magnesia anwendet. — In einer ganzen Reihe von Versuchen bei gewöhnlicher Temperatur oder unter gelindem Erwärmen war gefunden worden, dass sich trotz Anwendung möglichst genau dem molecularen Verhältniss entsprechender Mengen von Magnesia dennoch grosse Mengen basischen Magnesiumcarbonates bildeten. Untersuchungen haben nun ergeben, dass bei Innehaltung einer Temperatur von nicht über 20° die Bildung von basischen Magnesiumcarbonaten nicht nur dann ausgeschlossen ist, wenn man eine möglichst genaue, den molecularen Verhältnissen entsprechende Menge Magnesiahydrat oder Aetzmagnesia verwendet, sondern selbst dann, wenn man einen grossen Ueberschuss derselben hinzufügt. Wendet man z. B. bei der Zersetzung einer bestimmten Menge Kaliummagnesiumcarbonates das Doppelte der nach der Gleichung erforderlichen Magnesiummenge an, so kann man das erhaltene Gemenge von Magnesiumcarbonat und Magnesia wiederum zur Zersetzung eines zweiten, der ersten gleichen Menge Kaliummagnesiumcarbonates benutzen. Die in dem erwähnten Gemenge enthaltene Magnesia tritt in Reaction, und man erhält ein brauchbares, dreifach gewässertes Magnesiumcarbonat. — Das Arbeiten mit einem Ueberschuss von Magnesia bietet den Vortheil, dass man in allen Fällen mit Sicherheit eine vollständige Zersetzung des Kaliummagnesiumcarbonates erreicht, während, wenn man mit molecularen Verhältnissen arbeiten muss, bei der verschiedenen Reinheit und dem verschiedenen Feuchtigkeitsgehalte der technischen Materialien sehr leicht Verschiedenheiten in der Bemessung der Mengen vorkommen können, in Folge deren dann grössere oder geringere Mengen unzersetzten Doppelsalzes in den Potaschelaugen gelöst bleiben und bei der Aufarbeitung dieser Laugen in Folge Ausscheidens von Magnesiumcarbonat Schwierigkeiten verursachen. Ausserdem verursacht die genaue Abwägung der Mengen im Grossbetriebe nicht unerhebliche Schwierigkeiten und Kosten, welche die Neuerung beseitigt.

Kaliummagnesiumcarbonat untersuchte F. Auerbach (Z. Elektr. 1904, 161). Es wurde bei 15°, 25° und 35° die Löslichkeit von $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in KHCO_3 -Lösungen wechselnder Concentration untersucht, wobei unter Umständen der Bodenkörper in das Doppelsalz $\text{MgCO}_3 \cdot \text{KHCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ übergeht. Hier mögen nur die beiden ersten Tabellen angegeben werden. Die Zahlen bedeuten Mol. Liter, und zwar bei Mg den Gehalt an Mg, bez. MgCO_3 , also die Hälfte des titrimetrisch gefundenen $\frac{\text{Mg}}{2}$ -Gehaltes.

15°.

K	Mg	Bodenkörper
0	0,0095	$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
0,0992	0,0181	desgl.
0,1943	0,0167	desgl.
0,3992	0,0211	desgl., labil!
0,2681	0,0192	$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Doppelsalz
0,5243	0,0097	Doppelsalz
0,6792	0,0074	desgl.
0,981	0,0028	desgl.

25°.

K	Mg	Bodenkörper
0	0,0087	$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
0,0985	0,0115	desgl.
0,2210	0,0149	desgl.
0,3188	0,0175	desgl.
0,3434	0,0181	desgl.
0,4216	0,0205	desgl., labil!
0,4985	0,0217	desgl., labil!
0,3906	0,0196	$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Doppelsalz
0,5893	0,0128	Doppelsalz
0,6406	0,0117	desgl.
0,788	0,0089	desgl.
1,125	0,0061	desgl.

Mit steigender Temperatur nimmt also die Löslichkeit des dreifach gewässerten Magnesiumcarbonats ab, das Löslichkeitsproduct des Doppelsalzes wächst, die Complexconstante des Doppelsalzes bleibt nahezu unverändert. Daher muss die Auflösung von $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, die Ausscheidung von Doppelsalz, also auch die Bildung von krystallisirtem Doppelsalz aus $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und KHCO_3 -Lösung unter Wärmeentwicklung verlaufen.

Die Verarbeitung von Hartsalz und gemengter Kalirohsalze bespricht ausführlich C. Bauer (Chemzg. 1904, 1268). Hier möge die Verarbeitung eines Gemenges von Hartsalz, Sylvin und Carnallit gekürzt angeführt werden. Analysen desselben ergaben:

	I	II	III
KCl	15,3 Proc.	16,5 Proc.	16,8 Proc.
MgSO ₄ + H ₂ O . . .	26,0 „	22,7 „	21,4 „
MgCl ₂	5,9 „	4,7 „	4,0 „
NaCl	40,8 „	50,1 „	52,2 „

Beim Auslösen dieser Rohsalze konnte ein Herunterdrücken des Chlorkaliumgehaltes des Rückstandes bis unter 4 Proc. selten erreicht werden; der Rückstand selbst betrug 80 Proc. vom Rohsalzgewichte. Naturgemäss änderte die Lauge ihre Beschaffenheit, so dass sie, nachdem sie etwa sechsmal als Löselauge gedient hatte, folgende Gehalte aufwies:

KCl	7 bis 6 Proc.
MgSO ₄	5 „ 4 „
MgCl ₂	7 „ 10 „
NaCl	12 „ 9 „

Das aus dieser Lauge auskrystallisirende Product musste, um Waare von 80 Proc. Chlorkalium zu werden, gedeckt werden. Das hierzu erforderliche, sowie zur Herstellung von 98proc. Chlorkalium nöthige Wasser, ferner das vom Löseprocess herrührende Condenswasser, hatten allmählich die Laugenmenge so vergrössert, dass das Eindampfen eines Theiles der Lauge nothwendig wurde. Es liegen Erfahrungen vor, gewonnen bei der Verdampfung sowohl solcher Lauge, die aus der Verarbeitung von reinem Hartsalz stammte und die Zusammensetzung hatte:

I. KCl	8,2 Proc.	7,4 Proc.
MgSO ₄	7,0 „	6,2 „
MgCl ₂	4,0 „	5,0 „
NaCl	13,8 „	15,0 „

als auch solcher, die sich bei dem Auslösen der angegebenen chloremagnesiumhaltigen Salzgemische bildete und von folgender Beschaffenheit war:

II. KCl	7,07	6,6
MgSO ₄ + H ₂ O . . .	4,8	4,3
MgCl ₂	7,2	9,0
NaCl	11,0	9,8

Die Laugen wurden bis 35° Bé. heiss in liegenden Vacuumapparaten eingedampft; bei beiden war der Ausfall des Chlornatriums so stark, dass bald ein grosser Theil der Heizkörper kaum noch zur Wirkung kam. Nach dem Eindampfen und Auskrystallisiren wurde von Lauge I ein Product erhalten, welches bestand aus:

K ₂ SO ₄ + MgSO ₄ . . .	35 bis 50 Proc.
KCl	35 „ 22 „
NaCl	17 „ 7 „

Die Mutterlauge dieses Productes führte immer noch 5 bis 6 Proc. Chlorkalium. Sie wurde wiederum eingedampft bis 35° Bé. heiss; der der zweiten Eindampfung folgende Krystallisationsprocess ergab etwa das gleiche Resultat wie der vorhergegangene. Die Mutterlauge führte noch 4 bis 5 Proc. Chlorkalium. Dieser Gehalt sank erst nach einer dritten bis

35° Bé. heiss geführten Eindampfung auf 1 bis 2 Proc. Bemerkenswerth war bei der 3. Eindampfung, dass, wohl in Folge des hohen Chlormagnesiumgehaltes, den nun die Lauge führte, eine Umsetzung von Chlorkalium und Bittersalz zu schwefelsaurer Kalimagnesia nicht mehr zu beobachten war: das Bittersalz fiel für sich aus. Lauge II zeigte fast dieselben Erscheinungen beim Eindampfen und Auskrystallisiren, schwefelsaure Kalimagnesia trat weniger auf, dafür fiel Bittersalz aus; auch hier wurde erst nach dem dritten Eindampfen der Gehalt der Lauge an Chlorkalium bis auf 1 bis 2 Proc. heruntergebracht. — Es waren demnach folgende Ziele zu erreichen: 1. Gutes Auslösen des Chlorkaliums aus dem Rohsalze, ein um so wichtigerer Punkt, als der Rückstand 80 bis 85 Proc. vom Rohsalzgewichte beträgt. 2. Möglichstes Vermeiden, dass Kieserit in grösserem Procentsatze in die Laugen gelange. 3. Vermeidung der Condenswasserzufuhr. 4. Einschränkung der Deckoperationen. 5. Durch 3 und 4 bedingte Vermeidung bez. Einschränkung der Verdampfungen. Hartsalz von der Zusammensetzung:

KCl	16 Proc.
MgSO ₄ + H ₂ O . . .	35,6 „
NaCl	47,0 „
Unlöslich	1,3 „

wurde in einer Mahlung angewandt, bei welcher die grössten Stücke etwa walnussgross waren. Als Lösegefäss diente ein sog. Doppelsalz-Löseessel mit Heizschlange und einem Rührwerke, welches später so construiert wurde, dass es sich heben und senken liess. Als Löse-lauge diente kalt gesättigte Steinsalzlauge. In die kochende Lauge wurde unter beständigem Umrühren das Hartsalz eingethan, bis die Lösung 33° Bé. heiss zeigte, dann wurde nachgekocht und danach der Lösung einige Zeit gegeben, um etwas zu klären. Nachdem sie vom Rückstande getrennt war, wurde dieser mittels des Rührwerkes in einen Abtropfkasten geführt, wo er schnell abtropfte; der Gehalt an Chlorkalium im Rückstande stieg selten über 3,3 Proc. Die geklärte Lösung ergab nach dem Auskrystallisiren ein Chlorkalium, welches ungedeckt nach dem Calciniren 83 bis 85 Proc. KCl hatte. Die Mutterlauge von 32° Bé. hatte:

KCl	9 bis 11 Proc.
MgSO ₄	5 „ 3 „
MgCl ₂	0,5 „ 1 „
NaCl	18 „ 16 „

Sie wurde wieder zum Lösen benutzt unter Zugabe von Decklaugen, herrührend von der Herstellung von 98er Waare oder Wasser; denn bei einer Verarbeitung von 100 t Hartsalz, welche 85 t Rückstand mit 7 Proc. Feuchtigkeit hinterlassen, werden 6 cbm Lauge mit dem Rückstande aus der Fabrik gefahren, die ersetzt werden müssen, um die Laugenmenge auf einer gleichen Höhe zu erhalten. Sind keine Decklaugen vorhanden, so nimmt man statt Wasser, welches Kieserit lösen kann, zweckmässiger kalt gesättigte Steinsalzlauge, um die ausgeführte

Laugemenge zu ersetzen. — Durch das Arbeiten mit indirectem Dampf wurde das Lösen grösserer Mengen Kieserit und die Condenswasserzufuhr vermieden. Durch ersteres, sowie durch Anwendung von Steinsalzlauge als Lösemittel wurde vermieden die Bildung von schwefelsaurer Kalimagnesia während des Löseprocesses. Durch das Arbeiten mit Rührwerk wurde das Rohsalz in Bewegung erhalten und kam in eine beständig wechselnde innige Berührung mit der kochenden Lauge. Dadurch wurde ein gutes Auslösen des Chlorkaliums aus dem Hartsalze erzielt. Da das auskrystallisirende Chlorkalium nach dem Calciniren 83 bis 85 Proc. Gehalt hatte, so war hiermit auch eine Einschränkung der Einfuhr von Deckwasser erreicht. Dieselben Gesichtspunkte gelten auch im Allgemeinen für die fabrikatorische Verwerthung der Chlormagnesium führenden Gemische von Hartsalz, Sylvin und Carnallit, nur mit der Einschränkung, dass hier der Chlormagnesiumgehalt einen Grenzwert bilden kann, von dessen Höhe die Beantwortung der Frage abhängig ist, ob nach dem zuerst oder zuletzt beschriebenen Verfahren gearbeitet werden muss. Ein Gehalt von 6 Proc. Chlormagnesium in einem solchen Rohsalzgemische lässt bereits dessen Verarbeitung nach der Carnallit-Methode dann zu, wenn das in Form vom Condens- und Deckwasser in die Fabrik eingeführte Wasser mit der gleichzeitig eingeführten Menge Chlormagnesium eine Lauge von 30 Proc. Chlormagnesium ergeben würde. Allerdings ist in diesem Falle immer noch mit der Gefahr der Bildung von schwefelsaurer Kalimagnesia und mit der Schwierigkeit zu rechnen, das Chlorkalium des im Salzgemenge enthaltenen Hartsalzes vortheilhaft auslösen zu können. Etwa 5500 t eines Salzgemenges von der Zusammensetzung:

KCl	14,8 Proc.
MgSO ₄ + H ₂ O	9,5 „
MgCl ₂	2,1 „
NaCl	65,3 „

wurden auf die zuletzt beschriebene Weise verarbeitet. Die ersten Mutterlauge führten:

KCl	10 Proc.
MgSO ₄	3 „
MgCl ₂	3,5 „
NaCl	16,1 „

Zur Erhaltung des Laugenquantums auf constanter Höhe wurde der Mutterlauge Wasser zugesetzt, bevor sie zum Lösen benutzt wurde. Nach viermaliger Benutzung als Löselaug bestand sie aus:

KCl	8,5 Proc.
MgSO ₄	4,5 „
MgCl ₂	5,6 „
NaCl	14,1 „

Um ein Anwachsen des Gehaltes der Lauge an Magnesiumsulfat zu verhindern, wurde der Mutterlauge vor ihrer Benutzung als Löselaug gesättigte Steinsalzlauge zugegeben. Nach mehrmaligem Gebrauch als Löselaug wurden in der Mutterlauge gefunden:

KCl	7,6 Proc.
MgSO ₄	4,7 „
MgCl ₂	6,8 „
NaCl	13,5 „

Aus dieser Lauge krystallisirte das Chlorkalium noch mit durchschnittlich 80 Proc. Gehalt aus. Dieser Gehalt sank, je mehr die Lauge an Chlormagnesium zunahm. Aus dem beständig steigenden Chlormagnesiumgehalte der Lauge lässt sich ersehen, dass bei der Verarbeitung des vorliegenden Rohmaterials ein Zeitpunkt eintreten muss, bei dem die Menge der entstandenen Decklaugen höher ist, als zum Ersatz der mit dem Rückstande abgefahrenen Lauge nöthig ist. — Wenn das Krystallisationsproduct nicht mehr mit 80 Proc. KCl ausfällt, nimmt man einen Theil der Lauge, dessen Grösse sich nach der Ausdehnung des Betriebes und den vorliegenden Aufträgen richtet, zu besonderer Behandlung. Diese besteht darin, dass die abgesonderte Lauge ohne Zusatz von Deck- und Steinsalzlaugen zum Lösen genommen wird. Der Chlormagnesiumgehalt der Lauge steigt dann bald auf eine solche Höhe, während Chlornatrium schon zum Theil beim Lösen ausfällt, dass nach einmaligem Eindampfen bis 35° Bé. Endlauge erhalten wird. Wegen des immer noch starken Chlornatriumausfalls während des Eindampfens der Lauge geschieht die Eindampfung zweckmässig in solchen Vacuumapparaten, deren Construction ein Ausfallen des Chlornatriums auf den Heizkörper nicht zulässt. Der andere, grössere Theil der Mutterlauge wird mit Deck- oder Steinsalzlaugen versetzt; die so gewonnene Löselauge lässt das Chlorkalium wieder mit 80 Proc. Gehalt und darüber ausfallen. — Das Verfahren hat den Uebelstand, dass durch die feine Mahlung, die für gutes Auslösen der vorliegenden Rohsalze nöthig wird, viel Schlamm in den Lösungen und Klärkasten auftritt. Durch eine praktisch eingerichtete Klär- und Pressestation kann man jedoch die Schlammengen leicht bewältigen. Die Rührwerkskessel, in denen der Schlamm mit Lauge verrührt und aufgekocht wird, bevor er durch die Schlammpresse geht, müssen wie die Lösekessel mit Vorrichtungen für Heizung mit indirectem Dampf versehen sein.

Alkalichloridelektrolyse. W. Kettembeil (Z. elektr.) versuchte die Zerlegung von Chlorkalium nach dem Verfahren von Gurwitsch (J. 1903, 314). Nach den Versuchen lassen sich aber die zur Alkalielektrolyse mit Quecksilber berieselten Eisenkathoden schwer vollständig veramalgamiren und müssen stets unter Strom aufbewahrt werden. Die Verluste durch die Zersetzung des abfliessenden Amalgams unter dem Chloroform durch mitgerissenen Elektrolyten sind nebensächlicher Natur. Der Hauptverlust scheint darin zu liegen, dass durch das die Elektrode entlang fliessende Quecksilber der Elektrolyt in eine wirbelnde Bewegung geräth, wodurch fortwährend neuer Elektrolyt mit dem Amalgam in Berührung kommt. Dies macht sich besonders geltend beim Arbeiten ohne Diaphragma, da die Einwirkung des Wassers weniger gefährlich ist als die des Chlorgases, und es scheint nicht ohne Weiteres möglich, mit solchen senkrecht oder schräg gestellten Elektroden zu

arbeiten. — Daraus folgt, dass bei einer Stromdichte von $D_K = 0,25$ Amp./qc die Ausbeute noch nicht constant ist, sondern dass dies erst bei $D_K = 0,388$ Amp./qc eintritt und selbst unter Anwendung eines Thoncyllinders für die Anode sich kaum über 85 Proc. bringen lässt, ohne diesen aber nur 50 Proc. beträgt. Bei langsamer Beresetzung nehmen die Ausbeuten etwas ab. Mit Elektroden aus Nickel ist keine höhere Ausbeute zu erzielen, obgleich an ihm die Ueberspannung für Wasserstoff grösser ist als an Eisen.

Nach den anschliessenden Versuchen von C. F. Carrier (das S. 566) kann eine gute Ausbeute ohne Diaphragma nur dann erzielt werden, wenn die Quecksilberoberfläche im Zustand der Ruhe oder langsamer und gleichmässiger Bewegung ist. Ein Arbeiten nach dem Pat. 145749 und

anderen, bei denen das Quecksilber in lebhafter Bewegung ist, erscheint danach wenig aussichtsvoll. Ohne Diaphragma ist die Ausbeute zu klein; mit Diaphragma ist die Spannung zu gross und die Apparatur zu wenig einfach.

Das Glockenverfahren zur Elektrolyse wässriger Alkalichloridlösungen¹⁾ untersuchte O. Steiner (Z. elektr. 1904, 317). Die Versuche mit einer 25proc. und einer 20proc. Chlorkaliumlösung ergaben:

1) Das Glockenverfahren wird seit dem J. 1895 in Ausgig Verein für chemische und metallurgische Proher noch durch die Stassfurt und Theilnehmer¹⁾ in Bitter für Anilinfabrikation in Berlin (Fabrik gesellschaft für Saccharinfabrikation vormals Fahlberg, List & Comp. in Westerbüsen bei Magdeburg ausgebaut.

Während 48 Stunden abgelaufene Flüssigkeitsmengen	Cu im Cu-Volta- meter	Entfernung der neu- traalen Schicht vom Niveau des unteren Glockenrandes	Titer für 10 cc Ablauge			Procentgehalt der Endlauge					Procent der Stromausbeute					Anodengas Procent	Stromstärke in Amp.	Spannung in Volt	Stromdichte auf 1 qd Glockenquerschnitt in Amp.
			$\frac{1}{10}$ n. H ₂ SO ₄	cc	$\frac{1}{10}$ n. As ₂ O ₃	cc	$\frac{1}{10}$ n. FeSO ₄	cc	KCl	KOH	KOCl	KOCl ₂	KOH	KOCl	KClO ₂				
1160	64,55	1,3	32,5	0,1	1,0	15,3	9,12	0,005	0,02	93,0	0,05	0,5	99,8	0,2	1,17	3,6	1,95		
805	57,83	3,4	41,8	0,1	0,5	12,2	11,7	0,005	0,01	91,4	0,05	0,2	99,8	0,2	1,03	3,6	1,71		
645	61,90	5,0	54,4	0,1	7	9,4	15,3	0,005	0,14	90,1	0,04	0,6	98,6	1,4	1,08	3,9	1,80		
1365	63,51	2	27,3	0,1	0,7	12,1	7,65	0,005	0,014	91,7	0,07	0,5	99,7	0,3	1,12	4,1	1,87		
954	62,88	7	38,41	0,1	0,8	8,55	10,8	0,005	0,016	93,6	0,06	0,4	99,5	0,5	1,09	4,3	1,81		

Für den gleichen Alkaligehalt der Endlauge ist die Entfernung der Lage der neutralen Schicht vom Niveau des unteren Glockenrandes eine um so grössere je geringer der Alkalichlorid-Gehalt der zufließenden Lösung ist. Die neutrale Schicht verschiebt sich mit zunehmendem KOH-Gehalt der Endlauge nach aufwärts und die für jedes Procent KOH eintretende Verschiebung ist um so grösser, je grösser der Alkaligehalt ist. Bei 25 Proc. KCl-Lösung rückt die neutrale Zone um 0,5 cm nach aufwärts, wenn der Alkaligehalt der Kathodenlauge sich von 9 auf 10 Proc. erhöht, und um 1 cm bei der Zunahme von 11 auf 12 Proc. Bei 20proc. KCl-Lösung beträgt die Verschiebung der neutralen Zone beim Ansteigen der Alkaliconcentration von 9 auf 10 Proc. 1,7 cm, beim Ansteigen von 11 auf 12 Proc. 4 cm. Bei dem Patent 141187 (J. 1903, 309) ist angegeben, es sei für die praktische Durchführung des Verfahrens notwendig, für jedes Procent freies Alkalihydrat, mit dem die Anodenlauge abfließen soll, einen Mindestabstand von 0,5 cm zwischen dem Stande des unteren Glockenrandes und der unteren Anodenfläche vorzusehen. Derartige allgemeine Beziehungen sind nicht vorhanden, denn es ist lediglich von Wichtigkeit, dass die untere Anodenfläche so weit vom unteren Glockenrand absteht, dass die neutrale Schicht sich noch 0,5 bis 1 cm unter der Anode befindet, und da die Verschiebung der neutralen Schicht nicht für alle Procente KOH-Gehalt die gleiche ist, so kann man hierbei auch nicht eine bestimmte Zahl pro Procent KOH angeben. — Nach allen Versuchen gestattet das Glockenverfahren im ununterbrochenen Betriebe eine Stromausbeute von 85 bis 94 Proc., eine Alkalilauge mit einem Gehalt von 120 bis 130 g KOH im Liter und ein 97 bis 100proc. Chlor bei einer Stromdichte von 2 bis 4 Amp./qd wagrechtem Glockenquerschnitt und 3,7 bis 4,2 Volt Elektrodenspannung zu erzielen. Die Stromausbeute ist bis zu einem Maximum von 130 g KOH im Liter nahezu unabhängig von dem Alkaligehalt der Endlauge. — Es ist für die Schonung des Anodenmaterials, sowie für die Erzielung eines reinen Chlorgases und einer guten Stromausbeute erforderlich, die zufließende Lösung über den ganzen wagrechten Glockenquerschnitt gleichmässig zu vertheilen, so dass der Zufluss ohne Schlierenbildung erfolgt. — Kunstkohle kann, falls auf die Erzielung einer farblosen Lauge Gewicht gelegt wird, nur unter gleichzeitiger Sandfiltration verwendet werden, so dass die herabfallenden Kohlentheilchen in der Anodenlauge verbleiben und eine bräunliche Färbung der Endlauge nicht verursachen können. Arbeitet man ohne Sandfiltration, so kann die bräunliche Färbung der Lauge durch Oxydationsmittel, z. B. durch eingeleitetes Chlor, beseitigt werden. — Die Entfernung der neutralen Trennungszone vom unteren Glockenrande wird um so grösser, je geringer einerseits der Alkalichloridgehalt der zufließenden Lösung und die Stromdichte bezogen auf den wagrechten Glockenquerschnitt und je höher anderseits der Alkaligehalt der Kathodenlauge ist. — Der Verticalabstand der unteren Anodenfläche vom unteren Glockenrande ist für die praktische Durchführung des Verfahrens von grosser Bedeutung. Derselbe soll so gross sein, dass die neutrale Schicht sich noch mindestens

1 cm unter der Anode befindet. Er muss daher um so grösser sein, je höher der Alkaligehalt der Endlauge, je geringer der Alkalichloridgehalt der zufließenden Lösung und je geringer die Stromdichte ist und je schlechter die zufließende Lösung in der Anodenlauge vertheilt wird. Für 27,5proc. KCl-Lösung ist bei Anwendung einer Vertheilungsvorrichtung für Endlaugen von etwa 130 g KOH im Liter bei Stromdichten von 2 bis 4 Amp./qd wagrechtem Glockenquerschnitt ein Mindestabstand von 4 bis 5 cm erforderlich. — Acheson-Graphit als Anode verwendet, wird bei einer Stromdichte von 2 Amp./qd wagrechtem Glockenquerschnitt mechanisch nicht angegriffen, wenn die zufließende Lösung mindestens 270 g KCl im Liter enthält und gleichmässig über den ganzen Anodenkörper vertheilt wird, und wenn der Alkaligehalt der Endlauge 125 g KOH im Liter nicht überschreitet. — G. Adolph (Z. Elektr. 1904, 449) macht dazu Prioritätsansprüche.

Chlornatrium und Salinenwesen.

Apparat zur Herstellung, Anreicherung und Reinigung von Salzlösungen mittels eines zur Aufnahme der Salzfüllung bestimmten Behälters von B. Deffner (D. R. P. Nr. 147 539) ist dadurch gekennzeichnet, dass der Innenwandung des oberhalb der Einlaufsstelle mit einem gelochten Zwischenboden versehenen Behälters entlang eine oder mehrere nach unten offene Rinnen in mässiger Steigung emporgeführt sind, deren unteres Ende je mit dem unterhalb des bezeichneten Zwischenbodens befindlichen Raum in Verbindung steht, während je ihre obere Ausmündung unterhalb eines im oberen Theil des Behälters angebrachten Filters liegt, über dem sich die Ablaufsstelle befindet, zum Zweck, die in den unterhalb des Zwischenbodens befindlichen Raum unter Druck eintretende Soole bez. Löseflüssigkeit daselbst, namentlich aber auch auf dem ihr durch die ansteigenden Rinnen offen gehaltenen Wege um die Salzfüllung des Behälters herum mit Salz sich anreichern zu lassen und u. U. die darin enthaltenen Unreinigkeiten durch das Filter zurückzuhalten, bevor sie oberhalb dieses letzteren den Behälter wieder verlässt.

Vorkommen und Gewinnung des Steinsalzes in Rumänien beschreibt L. Singer (Oesterr. Bergh. 1904, 152).

Salinenconvention zwischen Bayern und Oesterreich. C. Schraml (Bergh. J. 1904, 333) gibt eine beachtenswerthe Geschichte des Salinenwesens von 900 bis 1893.

Zum Brikettiren von Steinsalz mischt Th. Neimke (D. R. P. Nr. 151 131) gemahlenes Steinsalz, nachdem es mit Wasser oder Salzlösung angefeuchtet ist, mit $\frac{3}{4}$ bis 1 Proc. Magnesia (MgO) und stellt aus diesem Gemisch durch Pressen Formstücke her, die bei 80 bis 100° getrocknet werden. Die Vortheile des Magnesiazusatzes bestehen darin, dass zum Pressen der Masse ein nur schwacher Druck gegenüber den bisherigen Salzbrikettirungsverfahren nöthig ist, die Formstücke trotz

der geringen Menge der zugesetzten Magnesia eine bedeutende Härte erlangen und ein gegen Luftfeuchtigkeit beständiges Product entsteht.

Die künstliche Verlaugung des Haselgebirges untersuchte K. Schraml (Oesterr. Bergh. 1904, 137).

Chemisch-analytische Studien über den Salinenbetrieb. Der beachtenswerthen Arbeit von L. Schneider (Oesterr. Bergh. 1904, 95 u. 117) seien folgende Angaben entnommen. Geringe Mengen Gips bilden mit Kochsalzlösung Chlorcalcium und Natriumsulfat. Magnesiumsulfat wird nur in sehr verdünnten Lösungen theilweise umgesetzt. Vermischt man die wässerigen Lösungen von $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2$ oder von $\text{NaCl} + \text{MgSO}_4$, so tritt eine Wechselzersetzung ein. Die hierbei entstehenden Lösungen enthalten $\text{NaCl} + \text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgSO}_4$ in wechselnder Menge, je nach der Concentration und dem Mengenverhältniss der einzelnen Bestandtheile. — Vermischt man eine gesättigte Lösung von MgCl_2 mit einer gesättigten Lösung von Na_2SO_4 , so scheiden sich beim Verdunsten würfelförmige Krystalle von NaCl neben Krystallen von $\text{MgSO}_4 + 7\text{aq}$ aus. Diese Erscheinung hat zur Annahme geführt, dass die Umsetzung von $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2 = \text{MgSO}_4 + \text{NaCl}$ nur in dieser Richtung stattfindet; es geht aber die Umsetzung bei geänderten Mengenverhältnissen auch in umgekehrter Richtung vor sich. — Verreibt man ein Salzgemenge von $\text{NaCl} + \text{MgSO}_4$ mit zur Lösung unzureichender Wassermenge, so erhält man eine MgCl_2 -reiche Lauge nach der Umsetzungsgleichung $\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 = \text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$. Löst man in 10 cc Wasser 2 g NaCl und 0,5 g $\text{MgSO}_4 + 7\text{aq}$ und schüttelt die Lösung mit der zehnfachen Menge Weingeist, so fällt ein krystallinischer Niederschlag von Chlornatrium und Natriumsulfat aus und in der Lösung findet man MgCl_2 . — Endlich wurde eine gesättigte Lösung von NaCl mit geringer Menge gesättigter Lösung von MgCl_2 vermischt und dieses Gemisch mit Krystallen von Natriumsulfat verrieben und damit 24 Std. stehen gelassen. Die Analyse ergab: SO_4 4,19 Proc., Cl 13,89 Proc., Na 8,48 Proc., Mg 1,35 Proc., OH 72,09 Proc. Beim Verdunsten der Salzlösung scheiden sich nach 48 Std. bei 12° neben würfelförmigen Krystallen des NaCl auch grosse Krystalle von Glaubersalz aus. Die chemische Analyse der Salzverbindungen durch die Trennung der Sulfate und Chloride mittels Weingeists ergab folgende Zusammensetzung der Salze in der Lösung: NaCl 16,63 Proc., MgCl_2 5,12 Proc., Na_2SO_4 5,96 Proc., MgSO_4 0,2 Proc. und H_2O 72,09 Proc., somit eine wesentlich andere Zusammensetzung als die nach der derzeit üblichen Berechnungsweise gefundene. Ebenso wie die Chloride und Sulfate des Natriums und Magnesiums verhalten sich auch die Chloride und Sulfate des Kaliums und Magnesiums. In welcher Art sich die Chloride und Sulfate des Natriums und Kaliums umsetzen, geht aus folgenden Versuchen hervor: siehe Tabelle S. 313.

Demnach gelangt die Wechselzersetzung bei gewöhnlicher Temperatur selbst nach einem Monat noch nicht zum Endpunkte. Das zu Beginn der Reaction in grösserer Menge in Lösung befindliche Salz ist auch

Versuche über die Umsetzung der Chloride und Sulfate des Natriums und Kaliums in wässerigen Lösungen.

	Gehalt der Lösung in Procenten				
	NaCl	KCl	K ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	Summe
1. Die Salze NaCl + KCl + Na ₂ SO ₄ + K ₂ SO ₄ wurden mit kochend heissem Wasser digerirt, und zwar in solchen Mengenverhältnissen, dass jedes Salz im Ueberschusse vorhanden blieb. Nach 48stündigem Stehen und häufigem Schütteln der erkalteten Lösung mit den überschüssigen Salzen war in Lösung verblieben . . .	20,3	8,16	2,04	0,76	31,26
2. Eine gesättigte Lösung von KCl wurde mit gepulvertem Na ₂ SO ₄ verrieben und sodann einen Monat lang im offenen Becherglase stehen gelassen. Es waren reichliche Mengen Chloride und Sulfate auskrystallisirt. — Die Mutterlauge enthielt	19,34	9,2	2,16	0,6	31,8
3. Eine gesättigte Lösung von NaCl wurde mit gepulvertem K ₂ SO ₄ verrieben und einen Monat lang im offenen Becherglase verdunsten gelassen. — Die Mutterlauge enthielt	21,31	6,54	4,18		31,98
4. 40 g NaCl und 25 g K ₂ SO ₄ wurden in 100 cc Wasser verrieben und 10 Tage im offenen Becherglase zur theilweisen Verdunstung stehen gelassen. — Die Mutterlauge enthielt	21,7	5,4	3,5	1,2	31,8
5. 40 g KCl und 80 g Na ₂ SO ₄ 10 aq wurden in 100 cc Wasser verrieben und einen Monat im offenen Becherglase zur theilweisen Verdunstung stehen gelassen. — Die Mutterlauge enthielt	20,5	7,93	8,07		31,5

nach dieser Zeit noch in grösserer Menge in Lösung, als dem endgültigen Lösungsverhältnisse, wie es in Versuch Nr. 1 gefunden wurde, entspricht. Sind Kaliumsalze bei der Auflösung nicht im Ueberschusse vorhanden, so setzt sich das Kaliumsulfat mit NaCl gesättigter Lösung vollständig um. Man findet nur KCl in der Lösung. 50 cc gesättigter Lösung von NaCl wurde mit 2 g K₂SO₄ gekocht und erkalten gelassen. Die Lösung enthielt NaCl 23,0 Proc., KCl 2,9 Proc., Na₂SO₄ 2,58 Proc., K₂SO₄ Spuren. Beim Vermischen der Chloride und Sulfate der Metalle K, Na und Mg mit zur vollständigen Lösung unzureichenden Wasser-

mengen gehen, der grösseren Löslichkeit der Chloride entsprechend, diese in grösserer Menge in Lösung. Die in Lösung befindlichen Chloride sind maassgebend für die Bildung der Sulfate, d. h. es entstehen jene Mengen Sulfat durch Wechselzersetzung, welche bei Gegenwart der Chloride löslich sind. — In gesättigter MgCl_2 -Lösung hat nur MgSO_4 eine geringe Löslichkeit. Die Sulfate des Na und K sind darin unlöslich. Kocht man daher eine gesättigte Lösung von Na_2SO_4 unter Zugabe von krystallisirtem $\text{MgCl}_2 + 7 \text{ aq}$ im Ueberschusse, so wird sämtliches Na_2SO_4 aus der Lösung verdrängt. Es verbleibt eine Lösung von folgender Zusammensetzung: MgCl_2 33,44 Proc., NaCl 0,3 Proc., MgSO_4 2,47 Proc. und Na_2SO_4 0. Ist jedoch die Lösung an MgCl_2 nicht gesättigt, so bleibt auch Na_2SO_4 in Lösung. 30 cc gesättigter NaCl -Lösung und 30 cc gesättigter Lösung von MgCl_2 wurden mit 10 g MgSO_4 gekocht. Nach dem Erkalten war eine reichliche Ausscheidung von NaCl und des Sulfates von Magnesium und Natrium zu beobachten. Die Lösung war somit an den drei genannten Salzen gesättigt, in MgCl_2 jedoch nicht. Sie enthielt MgCl_2 19,8 Proc., NaCl 2,5 Proc., MgSO_4 2,9 Proc., Na_2SO_4 2,66 Proc. Ferner wurden die Chloride von Na, K und Mg, sowie deren Sulfate gleichzeitig mit kochend heissem Wasser digerirt. Die Menge der Salze wurde so gewählt, dass nach dem Erkalten sämtliche sechs Salze im Ueberschusse vorhanden waren. Nach 24 Stunden wurde abfiltrirt. Die erkaltete Lösung enthielt:

MgCl_2	32,41 Proc.
NaCl	0,3 „
KCl	0,16 „
MgSO_4	3,38 „
Na_2SO_4 und K_2SO_4		Spuren
		<hr/> 36,25 Proc.

Endlich wurde ein Gemisch der gesättigten Lösungen von MgCl_2 , KCl , NaCl und Na_2SO_4 7 Monate lang im offenen Becherglase verdunsten gelassen. Nach Ausscheidung reichlicher Salzmengen verblieb eine Mutterlauge, welche bei 12° 1,355 Dichte hatte und folgende Salze enthielt:

MgCl_2	33,21 Proc.
NaCl	0,2 „
KCl	0,09 „
MgSO_4	2,57 „
Na_2SO_4	0
K_2SO_4	0
		<hr/> 36,07 Proc.

Für die Umsetzung der Chloride und Sulfate in gesättigten Lösungen ist das Maass der Löslichkeit zugleich das Maass für den chemischen Umsatz. Aendern sich die Lösungsbedingungen in einem Lösungsgemische von Chloriden und Sulfaten, so tritt in manchen Fällen chemische Umsetzung ein. Dies gilt besonders von Salzlösungen, aus welchen durch allmähliche Verdunstung Salzausscheidungen stattfinden. Die durch die Ausscheidung einzelner Salze entstandenen veränderten

$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2 = \text{MgSO}_4 + 2\text{NaCl}$ ein. Die Lösung von Na_2SO_4 nicht weiter angereichert, dieses Sulfat gelangt auch nicht zum Auskristallisiren, sondern verschwindet allmählich und schliesslich gelangt neben NaCl $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ bei gewöhnlicher Temperatur zur Ausscheidung. — Der allmähliche Fortschritt in der Umsetzung zwischen Chloriden und Sulfaten ist in der folgenden Tabelle der Analysenresultate von Soolen und Mutterlaugen ersichtlich.

Massenverhältnisse der elementaren Bestandtheile verändern auch die chemische Zusammensetzung. — Z. B.: Soolen, welche zur Salzgewinnung dienen, sind gesättigt an NaCl , sie enthalten überdies Na_2SO_4 und MgCl_2 . Durch die Verdunstung oder Verdampfung beim Siedeprocess tritt eine Ausscheidung von NaCl und eine Anreicherung der Nebensalze, somit eine Veränderung in den Mengenverhältnissen der elementaren Bestandtheile ein. Durch die Zunahme an MgCl_2 tritt eine allmähliche Umsetzung nach der Gleichung

Salze der Lösungen bestimmt durch Trennung der Chloride u. Sulfate mittels Weingeist	1	2	3	4	5	6	7	8	Soolen von der Meersalzgewinnung								Mutterlaugen von der Meersalzgewinnung								Mutterlaugen, welche nicht weiter mehr verdunstet	Soolen aus dem Sudsalzbetriebe	Mutterlaugen aus dem Sudsalzbetriebe			am 13. Sud-tage
	direct aus Meerwasser erzeugt								unter Beimengung von Mutterlauge erzeugt								Vom Ende der Campagne										am 4. Sud-tage	am 8. Sud-tage	am 13. Sud-tage	
NaCl	13,108	16,446	16,693	14,004	10,537	12,972	11,188	9,528	8,543	8,459	7,764	5,708	4,861	5,018	0,2	22,84	20,21	19,06	17,77											
KCl	0,391	0,495	0,800	0,615	0,553	0,945	0,804	0,587	0,591	0,387	0,603	0,718	0,564	0,657	0,09	0,95	2,19	2,50	2,15											
MgCl ₂	3,113	4,852	5,634	6,178	7,350	7,902	8,516	8,450	11,855	11,938	12,716	15,895	16,218	16,356	33,21	1,02	2,35	2,82	3,79											
Na ₂ SO ₄	1,481	2,468	3,347	3,278	4,055	4,163	3,762	3,547	3,247	3,840	3,439	1,875	2,554	2,615	Spur	2,02	4,10	4,68	4,09											
K ₂ SO ₄	—	—	—	—	—	—	0,296	0,346	1,202	1,011	1,492	1,481	1,800	1,342	Spur	—	0,11	0,67	2,72											
MgSO ₄	—	—	—	—	Spur	Spur	0,693	1,142	3,235	2,818	2,619	2,670	3,267	2,739	2,57	—	—	Spur	0,38											

Nach Untersuchung der Soolen und Mutterlaugen von Meer-salinen wird Magnesiumsulfat nur in jenen verdünnten Lösungen gefunden, welche durch Verdünnen von Mutterlaugen oder mit solchen vermischten Soolen erzeugt wurden. In Soolen, welche direct aus dem Meerwasser erzeugt wurden, konnte auch nach der Verdünnung außer Calciumsulfat nur Natriumsulfat, aber kein Kalium- oder Magnesiumsulfat nachgewiesen werden. Dieser Umstand sowohl wie die Analyse über die Zusammensetzung der Salze in Soolen und Mutterlaugen, welche zeigen, dass im Verlaufe der Verdunstung eine der Anreicherung des Magnesiumchlorides proportionale Umsetzung von $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2 = \text{NaCl} + \text{MgSO}_4$ stattfindet, sprechen dafür, dass im Meerwasser kein Magnesiumsulfat, sondern nur die Sulfate Na_2SO_4 und CaSO_4 enthalten sind — wie die Analyse durch Ausscheiden der Sulfate mittels Weingeist ergeben hat. — Die Zusammensetzung der Salze des Meeres und deren durchschnittliche Menge ist demnach folgende:

NaCl	2,6 Proc.
KCl	0,06 „
MgCl_2	0,55 „
Na_2SO_4	0,25 „
CaSO_4	0,14 „
		3,6

Durch Verdunstung des Meerwassers entsteht eine concentrirte Lösung, aus welcher zuerst Gips, dann Gips gleichzeitig mit NaCl zur Ausscheidung gelangen. Die NaCl -Ausscheidung beginnt bei Meeressoolen, wenn sie die Dichte von etwa 1,215 bei 15° erreicht haben. Dieses entspricht einer Verdunstung von 1 cbm Meerwasser auf etwa 102 l. Der Salzgehalt derartiger Soolen ist beiläufig folgender: NaCl 17 Proc., KCl 0,6 Proc., MgCl_2 5 Proc., MgBr_2 0,05 Proc., Na_2SO_4 3 Proc. und CaSO_4 0,1 Proc. An der Grenze ihrer Löslichkeit sind nur NaCl und CaSO_4 . Die Speisesalze, welche aus diesem Stadium der Verdunstung gewonnen werden, sind NaCl -reiche Producte, sie enthalten jedoch mehr CaSO_4 als die folgenden. Mit der Entfernung des NaCl aus der Soole wird nur ein kleiner Theil der verunreinigenden Salze, welche den Krystallen in Lösung anhaften, entfernt, sie werden daher bei fortgesetzter Salzgewinnung in der Mutterlauge angereichert. Durch die Entfernung des aus der Lösung heraus krystallisirenden Chlornatriums wird ferner in der zurückbleibenden Mutterlauge das Verhältniss der elementaren Bestandtheile zueinander verändert und in Folge dessen treten auch chemische Umsetzungen zwischen den vorhandenen Sulfaten und Chloriden ein, wie die angeführten Untersuchungen von Soolen und Mutterlaugen erkennen lassen. Die direct aus Meerwasser erzeugten Soolen enthalten bei beginnender Krystallisation die grössten Mengen NaCl . Die unter Beimengung von Mutterlaugen erzeugten, sowie die Soolen späterer Ernten enthalten weniger. Das NaCl scheidet sich aus solchen Soolen in Folge ihres grösseren Gehaltes an MgCl_2 aus. Bis zu einem Gehalte von 8 Proc. MgCl_2 ist nur Natrium und Calcium als Sulfat

in den Soolen, über 8 Proc. MgCl_2 , bei etwa 11 Proc. NaCl und 4,5 Proc. Sulfaten, beginnt die theilweise Umsetzung des MgCl_2 mit Na_2SO_4 . Gleichzeitig tritt auch eine theilweise Umsetzung des KCl mit Na_2SO_4 ein. Das Maximum der Natriumsulfatmenge, welche im Verlaufe der Campagne erreicht wird, beträgt etwa 4 Proc., im weiteren Verlaufe nimmt der Gehalt beständig ab, die Gesamtmenge der Sulfate nimmt jedoch zu und erreicht ihr Maximum bei etwa 8 Proc. Vorübergehend kann der Sulfatgehalt in der warmen Jahreszeit 9 Proc. bis selbst 10 Proc. betragen. Aus solchen Mutterlaugen scheiden sich neben NaCl auch Krystalle von Bittersalz aus. Derartige Mutterlaugen werden zur Gewinnung von Speisesalz nicht mehr verwendet. In keinem Stadium der Verdunstung scheidet sich Natriumsulfat aus, was wohl zu der irrigen Meinung geführt hat, dass die Schwefelsäure im Meerwasser und in Soolen bei gewöhnlicher Temperatur nur an Magnesium und nicht an Natrium gebunden sei.

Die aus dem Meere gewonnene Soole enthält zu Beginn der Krystallisation etwa 17 Proc. NaCl , 5 Proc. MgCl_2 und 3 Proc. Na_2SO_4 . Um eine reine Lösung von ähnlicher Zusammensetzung zu erhalten, wurden 200 cc gesättigte Chlornatriumlösung mit 9 g Na_2SO_4 verrieben und sodann 40 cc gesättigte Magnesiumchloridlösung zugesetzt. Bei Zugabe von MgCl_2 trat eine Ausscheidung von NaCl ein. Die zurückbleibende Mutterlauge enthielt: 17,72 Proc. NaCl , 5,82 Proc. MgCl_2 und 3,03 Proc. Na_2SO_4 . Diese Lösung wurde verdunsten gelassen. Nach 24 Stunden hatten sich 15,6 g Salz ausgeschieden, welche rasch durch Filtrirpapier sorgfältig von der Mutterlauge befreit wurden. Die Analyse des Salzes ergab, auf wasserfreies Salz bezogen: 99,29 Proc. NaCl , 0,24 Proc. Na_2SO_4 und 0,47 Proc. MgCl_2 . Aus der nach der ersten Krystallisation erhaltenen Lauge war nach 48 Stunden wieder Salz auskrystallisirt, welches, von der Mutterlauge so gut wie möglich befreit, folgende Zusammensetzung hatte: NaCl 99,39 Proc., Na_2SO_4 0,22 Proc. und MgCl_2 0,39 Proc. In beiden Salzen waren die Nebensalze im gleichen Verhältniss zueinander wie in der Lauge, somit hatte keine Sulfatausscheidung stattgefunden; die Verunreinigungen rühren nur von der noch anhaftenden oder von in den Salzkristallen eingeschlossener Mutterlauge her. — Um die Menge Sulfat kennen zu lernen, bei welcher aus Mg-armen und NaCl -gesättigten Soolen eine Sulfatausscheidung bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet, wurde die eben erwähnte Salzlösung noch mit Na_2SO_4 im Ueberschusse verrieben. Die hierdurch erhaltene Lösung enthielt: NaCl 16,63 Proc., MgCl_2 5,12 Proc., Na_2SO_4 5,96 Proc. und MgSO_4 0,2 Proc. Beim Verdunsten dieser Salzlösung schieden sich nach 48 Stunden bei 12° würfelförmige Krystalle von NaCl und grosse Krystalle Glaubersalz aus. In NaCl -reichen und Mg-armen Soolen tritt mithin bei gewöhnlicher Temperatur eine Sulfatausscheidung bei einem Gehalte von etwa 6 Proc. Sulfat ein. Eine derartige Sulfatmenge ist jedoch zu Beginn der Seesalzgewinnung nicht in den Soolen. In den späteren Stadien der Salzgewinnung aus Meerwasser tritt durch die An-

reicherung der verunreinigenden Chloride von Mg und K eine theilweise Wechselersetzung mit Na_2SO_4 ein, wodurch eine grössere Menge Sulfat in Lösung erhalten bleibt, so dass aus Mutterlaugen mit 7,7 Proc. Sulfat und 12 Proc. MgCl_2 noch reines NaCl herauskrystallisirt. — Die Verunreinigungen der Speisesalze entsprechen nicht immer der Zusammensetzung der Soole, aus welcher sie gewonnen wurden, sondern sie enthalten häufig etwas mehr Magnesiumsulfat im Verhältniss zum Magnesiumchloridgehalt, und zwar ist dieses Missverhältniss bei den Salzen aus den ersten Stadien der Gewinnung grösser als bei den Salzen der folgenden Betriebszeit. Z. B. in der Saline zu Giraud in Südfrankreich wird Salz gewonnen, welches nach Lunge (J. 1883, 290) folgende Zusammensetzung hat:

	Salz erster Güte Speisesalz	Salz für die Fabriken	Salz zum Pökeln
NaCl . . .	97,10	94,212	91,217
KCl . . .	—	Spuren	0,122
MgCl_2 . . .	0,10	0,377	1,300
CaSO_4 . . .	1,115	0,621	0,440
MgSO_4 . . .	0,221	0,506	0,612
Unlösliches . .	0,050	0,030	0,050
Wasser . . .	1,400	4,201	5,758
	99,986	99,947	99,499

Das Verhältniss des MgSO_4 zu MgCl_2 ist demnach folgendes:

Salz erster Güte (Speisesalz) . . .	0,221 Proc. MgSO_4 : 0,1	Proc. MgCl_2 = 2,2
Salz für Fabriken	0,506 „ „ : 0,377	„ „ = 1,3
Salz zum Pökeln	0,611 „ „ : 1,3	„ „ = 0,5

Das Verhältniss des Sulfats zum Chlorid des Magnesiums findet man in den Soolen und Mutterlaugen nahezu constant, und zwar $\text{MgSO}_4 : \text{MgCl}_2 = 0,5$ bis $0,6$. Im Salze zum Pökeln, welches aus der an MgSO_4 reichsten Lauge gewonnen wird, wurde dennoch das gleiche Verhältniss von Sulfat zu Chlorid gefunden wie in den Mutterlaugen, während in den reinsten Salzen im Verhältnisse zum MgCl_2 mehr MgSO_4 gefunden wurde. — Der mittlere Gehalt an Sulfaten und Magnesiumchlorid von 23 Seesalzproben anderer Herkunft war folgender:

MgCl_2	1,5 Proc.
CaSO_4	1,3 „
MgSO_4	0,8 „
Sulfate des K und Na	0,2 „

Das Verhältniss der Sulfate, mit Ausschluss des CaSO_4 , zum MgCl_2 , ist das gleiche wie in den Soolen, aus welchen die Salze gewonnen wurden. Durch die Verdunstung nach dem Auskrücken des Salzes findet eine Concentration der den Krystallen anhaftenden Mutterlauge statt und es gelangt mit dem NaCl auch das MgSO_4 der Lauge zur Ausscheidung, wodurch die Salze um ein Geringes reicher an MgSO_4 werden können als dem Gehalte der Soole entspricht. Ein Gehalt an Na_2SO_4 rührt bei Seesalz nur von der schliesslich noch verbleibenden Mutterlauge her. Je unreiner die Mutterlauge ist, desto mehr werden die daraus

gewonnenen Salze verunreinigt, so namentlich durch magnesiumchloridreiche Laugen, weil diese zäherflüssig sind und in Folge dessen langsamer von den Krystallen abfließen.

Soda, Natron.

Darstellung von Alkalimetalloxyden. Das Verfahren der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 147 933) besteht darin, dass man zunächst die Metalle mit ihren Superoxyden innig vermahlt, wobei pulverförmige Mischungen entstehen, und diese Mischungen dann zur Umsetzung bringt. Dieselben entzünden sich bei Luftzutritt von selbst oder lassen sich durch Anwärmen, z. B. durch ein Streichholz, einen erwärmten Draht o. dgl., entzünden. Die Masse erhitzt sich alsdann ohne weitere äussere Wärmezufuhr bis zur hellen Rothglut, und es entsteht eine Schmelze von Alkalimetalloxyd, welche in Folge der kurzen Reaktionsdauer und der Möglichkeit, die Unterlagen und Gefässe kühl zu halten, frei von Verunreinigungen aus den Gefässwandungen ist. Zweckmässig erfolgt diese Umsetzung unter möglichstem Abschluss von Luft oder in einer indifferenten Gasatmosphäre, was besonders im Fall der Darstellung des Kaliumoxyds zur Vermeidung einer Rückbildung von Superoxyd empfehlenswerth ist. — Es werden z. B. 39 Th. Natrium-superoxyd mit 23 Th. Natrium in der Kugelmühle gemahlen. Das erhaltene grauschwarze Pulver wird dann in einem geeigneten Gefäss oder gleich in der Kugelmühle selbst durch Anwärmen einer Stelle zur Entzündung gebracht, worauf unter heftigem Erglühen die Masse zusammenschmilzt. Sollte sich hierbei trotz der lebhaften Reaction ein Theil des Materials der Umsetzung entziehen, so wird das erhaltene Rohproduct noch einmal gemahlen und kurze Zeit (etwa $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde) so erhitzt, dass das Pulver zu einer weissen dichten Masse zusammensintert, welche alsdann fast reines Natriumoxyd darstellt.

Verfahren zur Darstellung von Natriumoxyd aus Natriumsuperoxyd und metallischem Natrium der Basler chemischen Fabrik (D. R. P. Nr. 148 784) ist dadurch gekennzeichnet, dass man äquivalente Mengen von Natriumsuperoxyd und Natrium bei Anwesenheit von einigen Procent Aetzalkali erhitzt. — 5 k Natrium werden mit 500 g trockenem Aetznatrium oder 500 g Aetzkali in einem möglichst alkalibeständigen, mit gutem Rührwerk versehenen, gusseisernen Kessel auf etwa 400 bis 500° erhitzt und dann das aus 5 k Natrium in bekannter Weise dargestellte Superoxyd unter fortwährendem Umrühren eingetragen. Unter heftiger Reaction und starker Erhitzung wird das Superoxyd zu Oxyd reducirt. Nachdem das Superoxyd eingetragen ist, wird noch einige Stunden auf etwa 700° erhitzt und dann erkalten gelassen. Das Reactionsproduct wird unter Ausschluss von Feuchtigkeit gepulvert und bildet dann eine wahrscheinlich durch Spuren von Eisenoxyd röthlich gelb gefärbte Masse. Sollte dieses Product noch superoxydhaltig sein bez. metallisches Natrium

enthalten, was man beim Lösen in Wasser sieht, so wird noch einmal erhitzt.

Herstellung von Elektroden für elektrolytische Zwecke nach Chemische Fabrik Griesheim-Elektron (D. R. P. Nr. 157 122). In einem elektrischen Ofen werden Kiesabbrände so, wie sie von der Entkupferung kommen, geschmolzen und die Schmelze in geeignete Formen gegossen. Die Zusammensetzung des verwendeten purple ore war folgende:

Fe_2O_3	=	95,0	Proc.
FeS	=	0,65	„
Rückstand	=	1,50	„
CuO	=	0,25	„
PbO	=	0,59	„

(Rest: Wasser aus Eisenhydroxyd).

Dieses Material eignet sich wegen seiner Reinheit vorzüglich zur Darstellung von solchen Elektroden. Die geringen Verunreinigungen werden durch das Schmelzen im elektrischen Ofen fast vollständig beseitigt, da das Bleioxyd sich verflüchtigt, das Kupferoxyd sich grösstentheils zersetzt und der Schwefel zu schwefliger Säure verbrennt. Das Material lässt sich wegen seiner homogenen Zusammensetzung zu beliebig grossen Elektroden giessen und die Leitfähigkeit ist 6,6 mal grösser als bei den aus Magneteisenstein gegossenen. Ein Würfel von 1 qcm Seitenfläche hatte nur einen Widerstand von 0,02979 Ohm. — Die so gewonnenen Elektroden sind besonders in der Chloralkali-Elektrolyse verwendbar und bieten den bisher üblichen Anoden aus Kohle und Platin gegenüber folgende Vortheile: 1. Sind sie bedeutend billiger, da sie nur ungefähr den fünften Theil der Kohleanode kosten und im Gegensatz zu dieser eine unbegrenzte Lebensdauer haben. 2. liefern sie ein kohlen säure freies Chlor, was für die Darstellung des Chlorkalkes sowie auch für die Chlorverflüssigung und sonstige Verwerthung des Chlor von grosser Bedeutung ist, und 3. geben sie eine bedeutend niedrigere Spannung als die Platinelektroden.

Elektrolytischer Apparat mit getrennten, aus zweimal rechtwinklig umgebogenen Blechen gebildeten Anoden- und Kathodenzellen, die unten in ihrer ganzen Länge und oben je nur an einem Ende offen sind und unten miteinander durch die elektrolytische Flüssigkeit hindurch und oben mit zwei ebenfalls getrennten Gassammelkammern in Verbindung stehen, der Société anonyme l'oxhydrique (D. R. P. Nr. 153 036) ist gekennzeichnet durch die Bildung und Zusammensetzung der Zellen in der Weise, dass der obere wagrechte, schmale Theil jedes umgebogenen Bleches in der Mitte quer gespalten und von diesem Querspalt an bis zu dem einen Ende längs gespalten, die beiden so entstandenen länglichen Lappen nach entgegengesetzten Seiten auseinander geschlagen und mit den entsprechenden Lappen der anstossenden Bleche in der Längsrichtung verlöthet oder verschweisst werden, so dass die Zellen des einen Elektrodenpols von der gegenpoligen Gas-

kammer durch nahtlose, die Zellen des anderen Poles von der ihnen gegenpoligen Gaskammer durch zusammengelöthete Decken getrennt werden und die Seitenwände jeder Zelle aus nahtlosen Blechtheilen be-

Fig. 133.

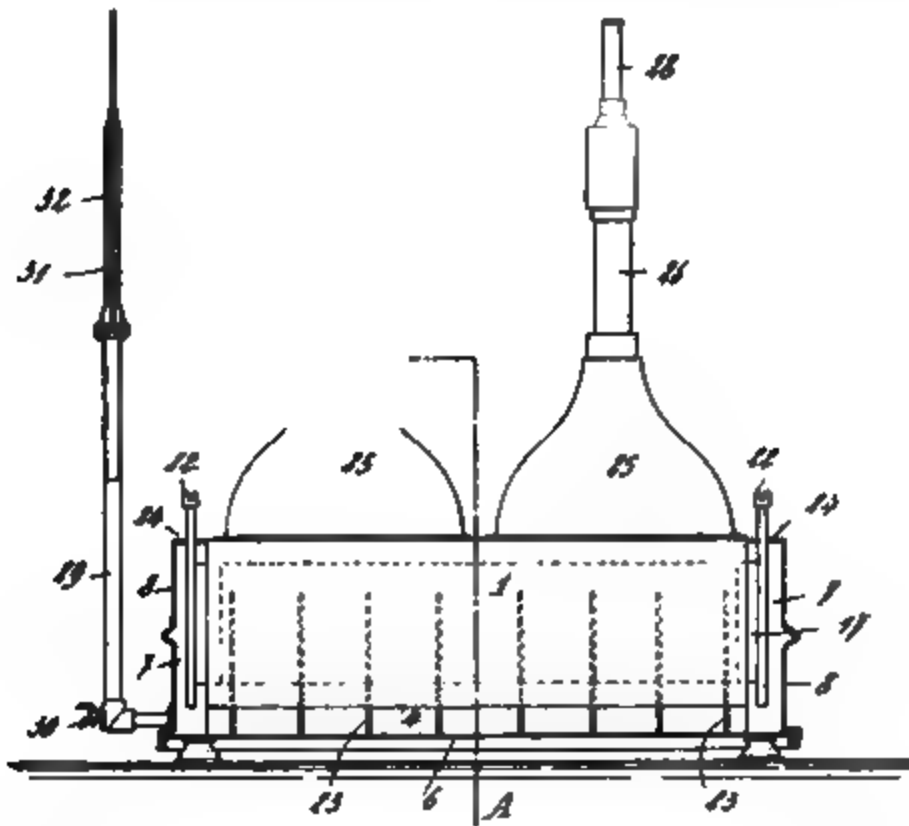


Fig. 134.

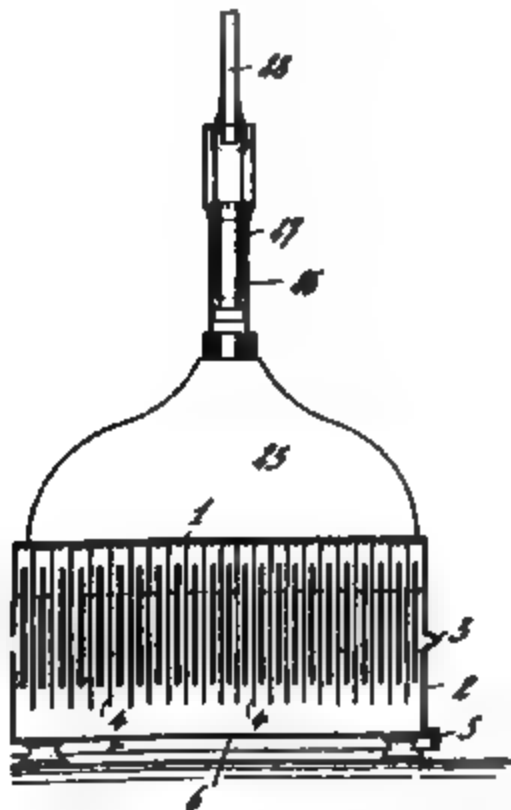


Fig. 135.

11

stehen. — Der Apparat besteht aus einem Kasten 1 (Fig. 133 bis 135), dessen Seitenwände 2 mit Verstärkungsrippen 3 versehen sind und der durch die Wände 4 in Zellen eingetheilt und durch die vorspringenden Ränder 5 der Seitenwände 2

mit dem Boden 6 verlöthet ist. An beiden Enden schliessen die ebenfalls am Boden angelötheten Bleche 8 luftdicht ab. Die Zellen des

Kastens 1, welche durch die Scheidewände 4 gebildet werden, und gegeneinander vollständig abgedichtet sein müssen, werden auf folgende Weise hergestellt. Zuerst wird ein Blech 2, das bestimmt ist, eine der Seitenwände des Kastens 1 zu bilden, so gebogen, dass eine erste Zelle entsteht. Der obere Theil dieses Bleches wird dann bis zur Mitte der Zelle an der mittelsten Welle aufgeschnitten. Die beiden dadurch entstandenen schmalen länglichen Blechlappen werden dann nach rechts und links umgebogen, so dass eine Oeffnung entsteht. In dieser Weise wird die erforderliche Anzahl von Blechplatten 4 gebogen, aufgeschnitten und zu Scheidewänden 4 ausgebildet. Die so hergestellten Theile werden dann so nebeneinander angeordnet, dass die durch das Blech ohne irgend eine Löthung gebildeten Zellen 9 alle auf eine Seite zu liegen kommen. Die umgebogenen Theile des Bleches stehen dann dem nach aussen umgebogenen entsprechenden Theilen der Nachbarzellen gegenüber. Diese Theile werden dann längs der Kanten untereinander zusammengelöthet und ergeben so andere Zellen. Diese Zellen liegen zwischen je zwei benachbarten Zellen der ersten Art. — Jede Zelle wird dann an einem Ende durch Umbiegen und Zusammenlöthen der Blechstreifen 16 verschlossen, der ganze Kasten mit den Rändern 5 am Boden angelöthet. Da die Seitenwände 2 länger sind als die Wände 4, so ergeben sich in dem Kasten 1 an den Enden Räume 7. In den einen dieser Räume münden alle Zellen der ersten Art, während sich die andern Zellen in den anderen Raum am entgegengesetzten Ende des Kastens öffnen. — Ehe der Kasten dicht verschlossen wird, werden Elektroden 17, 18 eingesetzt, die durch isolirende Stücke 23 gehalten werden. Die Elektroden 17 in der einen Hälfte der Zellen sind durch eine leitende Verbindungsschiene 19 und die Elektroden 18 der anderen Hälfte durch eine gleiche Schiene 20 vereinigt. Diese Verbindungsschienen tragen je eine Stange 21, die am Ende ausserhalb des Kastens eine Klemme 22 besitzt. Auf den Kasten 1 sind zwei Hauben 25 aufgelöthet, von denen die eine die Reihe der Oeffnungen 10 und die andere die Oeffnungen 15 der Zellen bedeckt. Diese Hauben fangen die Gase, z. B. das Sauerstoffgas und das Wasserstoffgas, aus den Zellengruppen auf und sind mit Röhren 26 versehen, die durch Wasserverschlüsse 27 mit den Leitungen 28, 28 in Verbindung stehen. Der Elektrolyt kann durch das Rohr 29, das mit einem Hahn 30 versehen ist, eingeführt werden. Dieses Rohr 29 ist mit einem zweiten Rohr 31 verbunden, in dem sich ein Schwimmer 32 zum Anzeigen des Flüssigkeitsspiegels befindet.

Gitter für Quecksilberanoden elektrolytischer Apparate. Nach A. Wright (D. R. P. Nr. 146 215) dient dieses Gitter als Träger oder Haltevorrichtung für das Quecksilber bei elektrolytischen Apparaten mit Quecksilberanode und verhindert den Durchtritt des Quecksilbers in Folge der Oberflächenspannung, gestattet jedoch den Zutritt des Elektrolyten. Es besteht aus einem Materiale, welches von dem Quecksilber nicht angefeuchtet wird, und wird mit längs gerichteten oder radial gerichteten oder concentrischen oder spiralförmigen Furchen versehen.

deren höhere Theile nach dem Einfüllen des Quecksilbers über dieses hervorragen. Das Gitter kann so angeordnet werden, dass es das Quecksilber bei Erschütterungen o. dgl. in seinem besonderen Träger zurückhält.

Vorrichtung zum Auswaschen von elektrolytisch gewonnenem Alkali amalgam von P. la Cour (D. R. P. Nr. 148044). In Fig. 136 bedeuten 1, 2, 3 und 4 Zellen, deren Wände aus einem geeigneten isolirenden und indifferenten Material hergestellt bez. mit einem solchen bekleidet sind. Beispielsweise lässt sich emaillirtes Eisen verwenden. Diese Zellen enthalten eine Anzahl geeignet geformte indifferente Leiter, welche mit dem positiven Pol der benutzten Stromquelle verbunden sind. Durch Scheidewände *s*, welche jedoch nicht den für sämtliche Zellen gemeinschaftlichen Boden *t* berühren, sind diese Anodenzellen von abwechselnd miteinander angeordneten Zellen *a*, *b*, *c* und *d* getrennt, deren Wände aus Material hergestellt sind, das nicht von der Lauge angegriffen wird und das nichtleitend oder leitend sein kann. Die Scheidewände *s* sind unten an der den Zellen *a*, *b*, *c* und *d* zugekehrten Seite mit einer Leiste *m* (Fig. 138) versehen. Ueber je zwei dieser Leisten ist in jeder Auslaugezelle ein gegen die Lauge widerstandsfähiges Metallnetz *e* ausgespannt. Die letzte Zelle *d* der Reihe kann mit einer Vertiefung versehen werden, welche durch ein geeignetes Rohr *v* mit der ersten Zelle 1 verbunden ist. Auf dem für sämtliche Zellen gemeinschaftlichen Boden *t* ist eine dünne Queck-

Fig. 136.

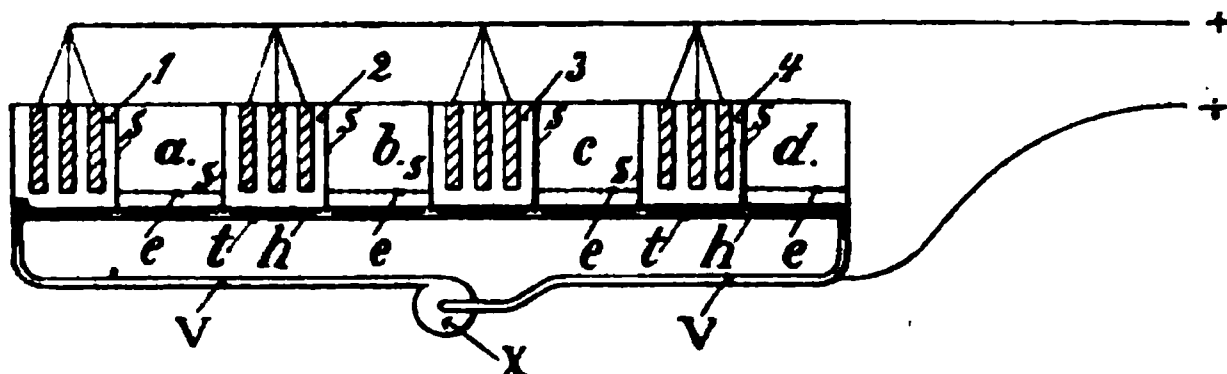


Fig. 137.

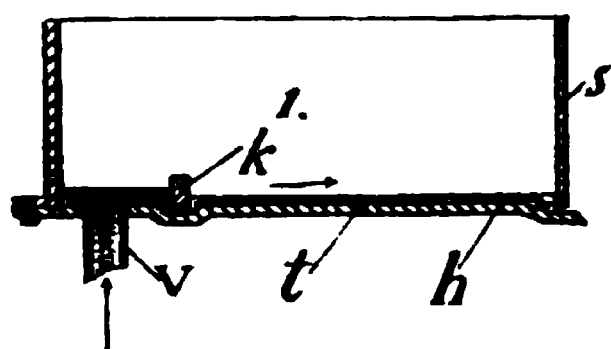
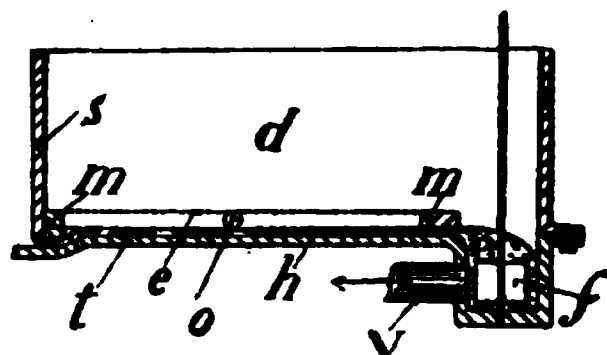


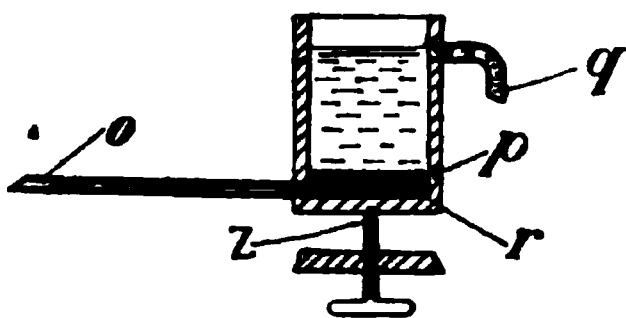
Fig. 138.



silberschicht ausgebreitet, wobei noch das Rohr *v* mit Quecksilber angefüllt ist. Wird nun dem Quecksilber im Rohre *v* etwa mittels des Propellers *f* oder der rotirenden Pumpe *x* eine Bewegung in der Richtung von rechts nach links ertheilt, so bewegt sich das Quecksilber auf dem Boden *t* von der Zelle 1 nach der Zelle *a* und von dieser nach der

Zelle 2 u. s. w., indem es unter den Unterkanten der Scheidewände *s* hinwegfließt. Zum gleichmässigen Ausbreiten des Quecksilbers auf dem Boden der Zelle 1 dient eine Brücke oder Leiste *k* (Fig. 137), welche durch geeignete Mittel in dieser Zelle so angebracht ist, dass ihre Unterkante ebenso wie die Unterkanten der Scheidewände *s* dicht über einer im Boden vorgesehenen Rinne gehalten wird. Damit das Quecksilber in sämtlichen Zellen eine überall gleich dünne Schicht bilden soll, ist der Boden *t* mit beliebigen, auf der Zeichnung nicht dargestellten Vorrichtungen zur wagrechten Aufstellung auf der Unterlage versehen. — Die Zellen 1, 2, 3 und 4 können mit beliebigen Zu- und Abflussvorrichtungen für die zu elektrolysierende Chloridlösung versehen werden. Die Zellen *a*, *b*, *c* und *d* haben eine auf der Zeichnung nicht dargestellte Zuflussvorrichtung für constantes Niveau, wie z. B. eine Mariotte'sche

Fig. 139.



Flasche o. dgl., und ferner die in Fig. 139 gezeigte Ableitungsvorrichtung. Diese besteht aus einem schwach schräg gestellten Rohr *o*, das einerseits in die Zellen unterhalb des Netzes *e* ausmündet und andererseits mit einem Behälter *p* verbunden ist, welcher oben mit einem Abfluss *q* versehen ist. Im Behälter *p* wird Quecksilber so hoch geschichtet, dass es

das Rohr *o* theilweise anfüllt. Mittels einer Schraube *z* o. dgl. lässt sich die Höhenlage des Behälters *p* und dadurch die Höhe der Quecksilbersäule verändern, deren Druck die Lauge überwäligen muss, um von den Zellen in den Behälter *p* zu gelangen. Durch die vereinigte Wirkung des Netzes *e* und der Ableitungsvorrichtung *op* wird ein sehr gleichmässiges Auswaschen des Amalgams erreicht.

Elektrolytischer Apparat von F. E. Elmore (D. R. P. Nr. 146 945) ist dadurch gekennzeichnet, dass die eine Elektrode der elektrolytischen Zelle ohne Vermittelung eines Collectors mit dem Anker einer Unipolarmaschine fest und leitend verbunden ist.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 156 197) ist der elektrolytische Apparat dahin abgeändert, dass der Anker der als Stromquelle dienenden Unipolarmaschine an seinen beiden Enden mit ihm unmittelbar fest und leitend verbundene Elektroden zweier hintereinander geschalteter elektrolytischer Zellen trägt, so dass Schleifcontacte und Collectoren gänzlich vermieden werden. — Der Apparat gleicht jetzt völlig dem folgenden (Fig. 140).

Elektrolytischer Apparat mit Quecksilberelektroden, insbesondere zur Herstellung von Aetznatron und Chlor. Nach F. E. Elmore (D. R. P. Nr. 156 196) wird die bei der Drehbewegung der Elektroden auftretende Fliehkraft zur Erzeugung von Quecksilberelektroden ausgenutzt, durch welche Natrium aus der einen Zelle in die andere abgeführt wird. Eine Ausführungsform, bei welcher die Quecksilberelektroden mit den beiden Polen des

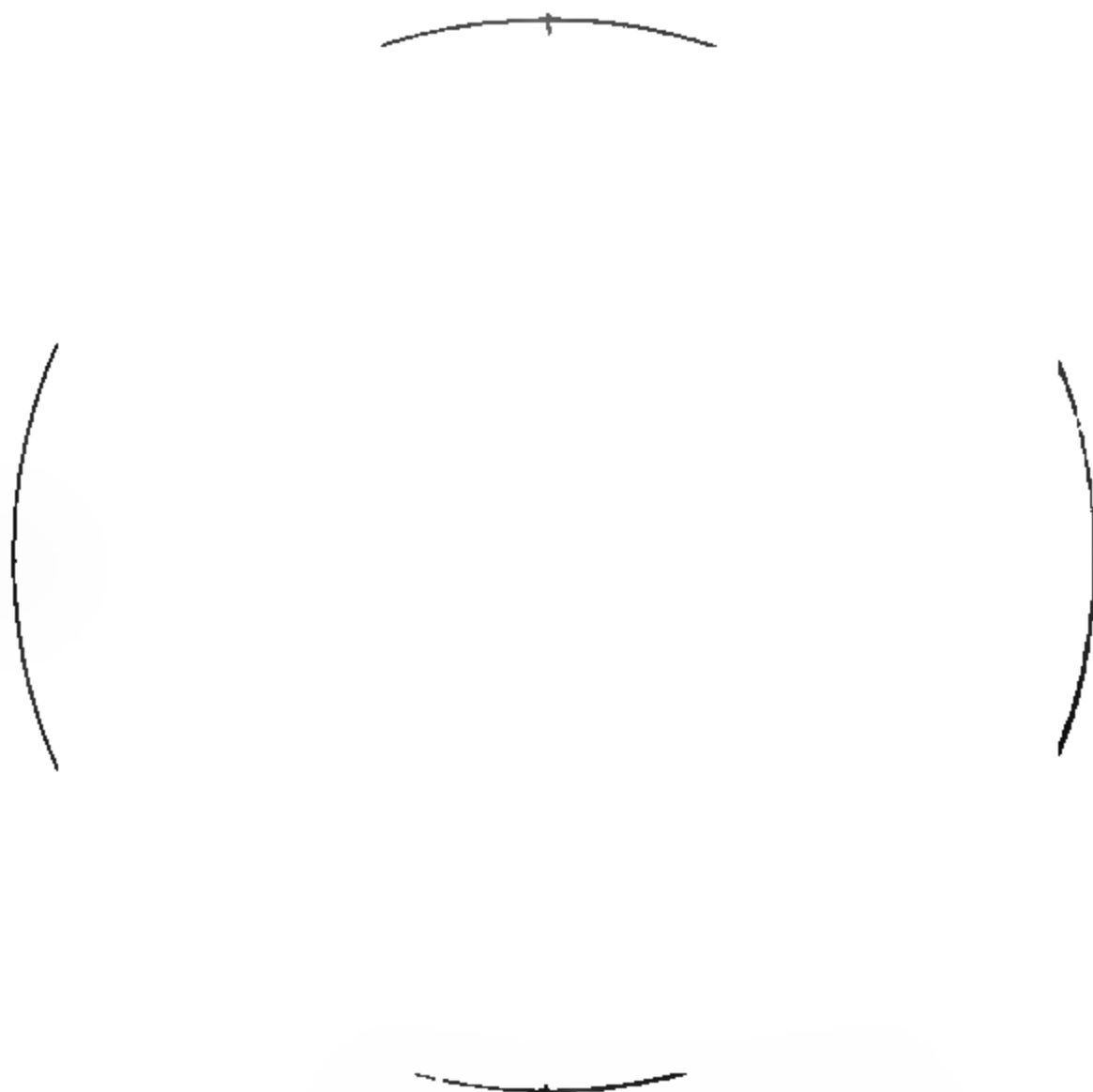
Ankers einer Unipolardynamo unter Vermeidung von Collectoren direct leitend und fest verbunden sind, ist auf der Zeichnung in Fig. 140 im senkrechten Schnitt, in Fig. 141 (S. 326) in der Aufsicht dargestellt. Der Anker der Maschine besteht aus einer Metallscheibe a , die an einer senkrechten Welle b befestigt ist, welche sich in isolirten Futter b^1 dreht. Der Magnet wird durch ein ringförmiges Gehäuse c gebildet, das gänzlich aus magnetischem Material hergestellt und bis auf eine in der oberen Hälfte des inneren Theiles befindliche Durchbrechung d , in welchen der

Fig. 140.

Anker a hineinragt, geschlossen ist. Oberhalb dieser Durchbrechung und innerhalb des Magnetgehäuses c befindet sich die Magnetwicklung e . Der unter der Wicklung e befindliche Theil des Magnetgehäuses c enthält einen ringförmigen Elektrolytbehälter f . Ein zweiter Elektrolytbehälter g befindet sich zwischen Welle b und Gehäuse c . Die Behälter f und g sind von dem Gehäuse entsprechend isolirt und miteinander durch Leiter h verbunden. Die feststehenden Elektroden i, i^1 bestehen aus concentrischen Cylindern, die mit dem Boden der Behälter verbunden sind und letztere in eine Anzahl von Kammern theilen. Die rotirenden Elektroden k, k^1 sind gleichfalls zueinander concentrisch und mit den Enden des Ankers a fest und leitend verbunden. Wenn der Anker a gedreht wird, so fließt je nach der Stromrichtung in der Wicklung e

und der Drehrichtung der Welle b der Strom von Anker durch die Cylinder k' (Anoden), den Elektrolyten im Behälter f zu den Cylindern i (Kathoden), die leitende Verbindung h , die Cylinder i (Anoden), den Elektrolyten im Behälter g , die Cylinder k (Kathoden) und zu dem anderen Ankerende zurück, oder aber es ist der umgekehrte Stromlauf vorhanden. — Wenn es sich beispielsweise darum handelt, Aetznatron und Chlor durch Elektrolyse von Soole zu erzeugen, so wird diese durch ein Rohr l in die innerste Abtheilung des Gefässes g

Fig. 141.

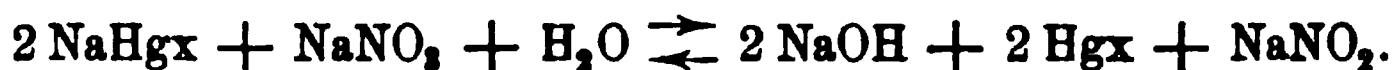


eingeleitet, von wo sie durch alle übrigen Abtheilungen in Richtung der in Fig. 140 auf der rechten Seite gezeigten Pfeile fliesst, wonach sie dann schliesslich durch ein Rohr m abfliesst, um von Neuem gesättigt zu werden. In das äussere Gefäss f wird durch ein Rohr f^1 Wasser geleitet, welches durch ein zweites Rohr f^2 abfliesst. — Die innere Fläche jeder der herabhängenden Cylinder k ist mit zwei wagrechten Flantschen oder Ringen versehen, von denen der eine n sich nahe der Unterkante, der andere n^1 sich nahe der Oberkante des Cylinders befindet. Auf die

unteren Flantschen wird Quecksilber von einem Gefäss *p* her durch ein Rohr *o* geleitet. Unter dem Einflusse der Centrifugalkraft breitet sich das Quecksilber auf den Cylindern *k* nach oben hin aus und tritt schliesslich auch über den oberen Flantsch *n*¹ hinweg, letzteres aber erst dann, nachdem das Quecksilber, das ja zunächst durch den Flantsch *n*¹ zurückgehalten wird, eine Schicht von gewisser Dicke auf den Cylindern *k* gebildet hat. Nahe am oberen Ende der Cylinder *k* tritt das Quecksilber durch Röhrchen *q* aus und gelangt durch die Durchbrechung *d* des Magnetgehäuses hindurch unter den oberen wagrechten Flantsch *r* der inneren Fläche eines Cylinders *k*¹. Das Quecksilber fliesst dann auf der betreffenden Fläche herab und gelangt über einen unteren Flantsch *r*¹, der etwas schmaler als der obere ist. Schliesslich tritt das Quecksilber durch ein Rohr *s* zu einer Pumpe *t*, die es wieder nach oben in das Gefäss *p* befördert, worauf der beschriebene Kreislauf des Quecksilbers von Neuem beginnt. — Um das Hindurchtreten des Elektrolyten durch die Rohre *q*, welche die inneren rotirenden Elektroden *k*¹ mit den äusseren *k* verbinden, zu verhindern, sind die Rohre *q* an ihren äusseren Enden U-förmig gekrümmt, so dass das Quecksilber, stets die gekrümmten Enden ausfüllend, einen Verschluss bildet. Um dem Rotiren des Elektrolyten in den Behältern *f* und *g* entgegenzuwirken, sind an den feststehenden Elektroden *i* und *i*¹ lothrechte oder geneigte Längsrippen *z* vorgesehen. — Angenommen, die Drehrichtung des Ankers *a* sei eine solche, dass die Cylinder *k* die Kathoden bilden, so wird das Chlornatrium in dem Behälter *g* zersetzt. Das Natrium setzt sich auf dem Quecksilber ab und löst sich in demselben auf. Das Gemisch von Quecksilber und Natrium steigt an den Kathoden *k* in die Höhe, während gleichzeitig Chlor an den Anoden frei wird, die hier durch die feststehenden Cylinder *i* gebildet werden. Das Chlor geht durch kurze Röhren *u* von Abtheil zu Abtheil und wird schliesslich durch ein Rohr *v* abgesaugt. Dieses Rohr mündet oberhalb eines Kegels *w*, der den mittleren Raum des Gefässes *g* nach oben hin abschliesst und an seinem Hals und Kopf mit einem Oelverschluss *x* versehen ist. Das natriumhaltige Quecksilber gelangt durch die Röhren *q* in der beschriebenen Weise zu den rotirenden Cylindern *k*¹, die hier die Anoden bilden; in der zweiten Zelle *f* wird das Natrium in Aetznatron verwandelt, wobei Wasserstoff an den Kathoden *i*¹ entwickelt wird, der dann durch Oeffnungen *y* nach aussen in die Atmosphäre entweicht.

Herstellung von Aetznatron durch Elektrolyse von Natriumsulfat. Nach Pallas (Ind. electrochim. 7, 83) soll die beim Elektrolysiren von Natriumsulfat an der Anode auftretende Schwefelsäure durch Kalk neutralisirt werden, indem man die Anodenflüssigkeit in ein geschlossenes Gefäss eintreten lässt, welches Kalk enthält. Hier wird sie neutralisirt und dann in den Anodenraum zurückgepumpt. Im Kathodenraume erhält man eine mit Aetznatron beladene Natriumsulfatlösung, welche man herauszieht. Arbeitet man mit 4 V. Spannung und einer Stromdichte von 10 A. auf 1 qd Anodenoberfläche, so soll man eine Ausbeute von 85 Proc. der theoretischen erhalten.

Herstellung von Chlor und Aetznatron und Chlor bei Anwendung von Quecksilberkathoden. R. Taussig (Dissert. Zürich 1903) versuchte zur Ausnutzung der Reduktionsarbeit des Natriumamalgams die Reduction des Salpeters zu Nitrat. Er beschreibt ein Verfahren zur Reduction des Natriumnitrats zu Natriumnitrit unter gleichzeitiger Erzeugung von Chlor und Aetzkali. Das Amalgam wird in einer zweiten Zelle mit dem Nitrat in Berührung gebracht und reagiert mit demselben nach der Formel:

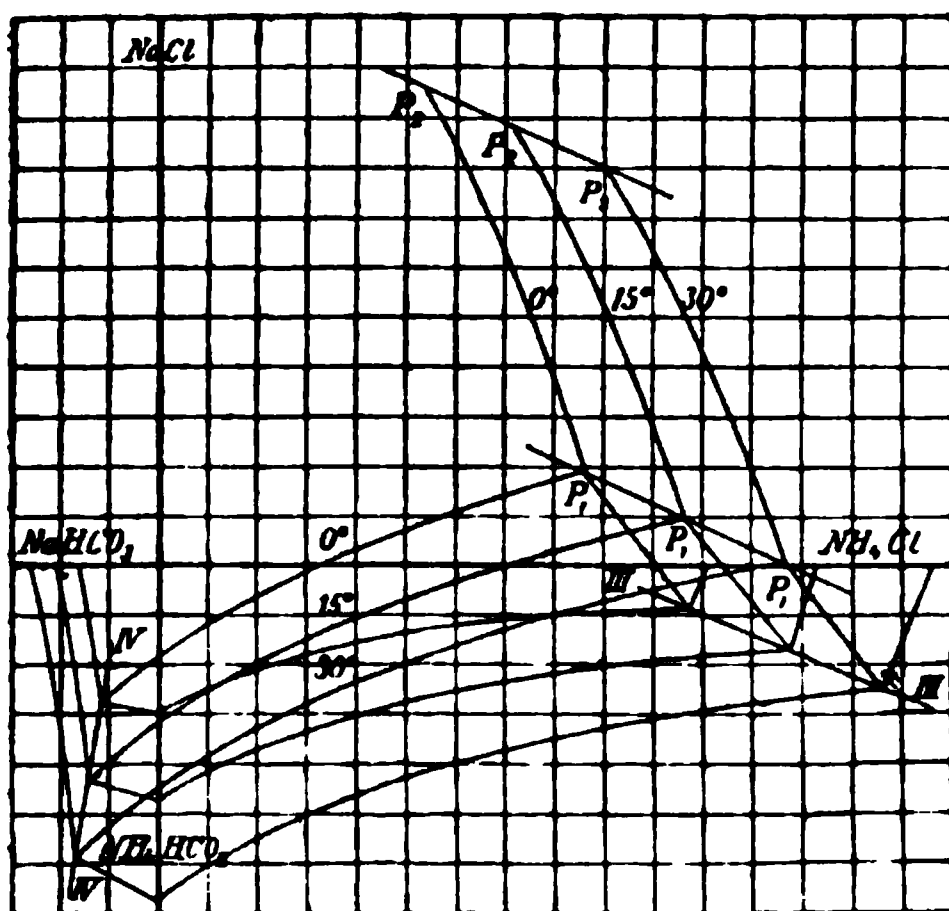


Den Ammoniaksodaprozess vom Standpunkte der Phasenlehre bespricht P. Fedotieff (Z. physik. 49, 162). Auf den reintheoretischen Theil der Arbeit sei verwiesen. Fig. 142 gibt auf der Horizontalprojection die Verschiebung der Punkte P_1 und P_2 , sowie der Isothermen $P_1 P_2$ und $P_1 IV$ mit der Temperatur. Die Lage der Punkte P_1 und P_2 für 30° ist graphisch extrapoliert, wobei gefunden ist (g-Mol. pro 1000 g H_2O):

Lösung Nr. 1 (P_1): 1,20 NaHCO_3 , 7,62 NH_4Cl und 0,80 NaCl .

Lösung Nr. 2 (P_2): 0,28 NaHCO_3 , 4,70 NH_4Cl und 4,05 NaCl .

Fig. 142.



Von der Temperatur 32° aufwärts sind bei entsprechendem Kohlendruck die gesättigten Lösungen des Salzpaars $\text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ allein möglich. Bei 32° enthält eine solche gesättigte Lösung etwa 1,36 g Mol. NaHCO_3 und 7,95 g Mol. NH_4Cl . — Wenn man eine Kochsalzlösung von bestimmter Concentration einem doppelten Austausch mit Ammoniumcarbonat aussetzt (sei es in Form des festen Salzes oder nach Bildung durch Carbonisation der ammo-

niakalischen Salzlösung), so bekommt man nach dem Absetzen von Natriumbicarbonat eine Lösung mit irgend welchem Gehalt an NaCl , NH_4Cl und NaHCO_3 . — In beiden Fällen, ob man von dem System



ausgeht, tritt das Gleichgewicht bei ganz ähnlichen Bedingungen ein. Da alles in Lösung bleibende NaHCO_3 bei der weiteren Verarbeitung der Mutterlaugen zwecks Wiedergewinnung des Ammoniaks verloren wird



so ist es vom praktischen Standpunkt zweckmässig, alles Natrium in den Mutterlaugen als NaCl und alles Ammonium zwischen NH_4HCO_3 und NH_4Cl vertheilt zu betrachten. Den Process der doppelten Umsetzung kann man von zwei Seiten charakterisiren: 1. in Bezug auf die Kochsalzausnutzung und 2. in Bezug auf die Ammoniak- (oder NH_4HCO_3 -) ausnutzung. Wenn die nach vollendeter Reaction bleibende Lösung auf 1000 g Wasser HCO_3 , Cl, NH_4 und Na g-Aequiv. der entsprechenden Ionen enthält¹⁾, so nennt man den Utilisationscoëfficienten des Natriums den Bruch:

$$U_{\text{Na}} = \frac{100 (\text{Cl} - \text{Na})}{\text{Cl}}$$

und den Utilisationscoëfficienten des Ammoniaks:

$$U_{\text{NH}_4} = \frac{100 (\text{NH}_4 - \text{HCO}_3)}{\text{NH}_4}$$

Da alles Cl und alles Na in den Lösungen vom NaCl stammen, so ist es selbstverständlich, dass die Differenz (Cl—Na) äquivalent dem in fester Form ausgeschiedenem Natrium ist; und die Formel gibt diese Menge in Procenten des ursprünglichen Natriums. Dasselbe gilt für die zweite Formel, welche den Procentsatz des ausgeschiedenen Radicals HCO_3 gibt; da aber immer $\text{HCO}_3 = \text{NH}_4$, so gibt die Formel die Procente des nützlich verwandten Ammoniums. — Die Zahlen in den Rubriken NaCl und NH_4HCO_3 folgender Tabelle geben die Mengen dieser Salze, welche verwendet werden sollen, um gegebene Lösungen zu erhalten:

Nr.	Genommen auf 1000 g H ₂ O		Erhaltene Lösungen g-Aequiv. auf 1000 g H ₂ O				UNa- Proc.	UNH ₄ - Proc.	
	NaCl	Na ₄ HCO ₃ /NH ₃	HCO ₃	Cl	Na	NH ₄			
Lösungen auf der Curve P ₂ P ₁ .									
P ₂	479	295/ 63,4	0,18	8,17	4,62	3,73	43,4	95,1	
1	448	360/ 77,5	0,31	7,65	3,39	4,56	55,7	93,4	
2	417	431/ 92,7	0,51	7,13	2,19	5,45	69,2	90,5	
Lösungen auf der Curve P ₁ IV.									
P ₁	397	496/106,8	0,93	6,79	1,44	6,28	78,8	85,1	
3	351	446/ 96,1	0,99	6,00	1,34	5,65	77,7	82,5	
4	316	412/ 88,6	1,07	5,41	1,27	5,21	76,4	79,5	
5	294	389/ 83,6	1,12	5,03	1,23	4,92	75,5	75,1	
6	234	327/ 70,4	1,30	4,00	1,16	4,14	71,0	68,6	

Die zweiten Ziffern in der $\text{NH}_4\text{HCO}_3/\text{NH}_3$ -Colonne geben NH_3 in Grammen. In Curve $P_2 P_1$ sind vier Lösungen zu vergleichen, da P_1 als Grenzpunkt auch auf dieser Curve liegt. Die Curve $P_2 P_1$ charakterisirt mit NaHCO_3 und NH_4Cl gesättigte Lösungen. Bei ihrer Untersuchung ergeben sich Antworten auf folgende Fragen: 1. wie ist die Arbeit

1) HCO_3 wurde durch Titriren mit Schwefelsäure (Methylorange) bestimmt; Cl mit Silberlösung; Na, wie oben gezeigt, in Form von NaCl; NH_4 durch Differenz.

zu leiten, um nach dem NaHCO_3 -Absetzen eine mit NH_4Cl gesättigte Lösung zu erhalten? 2. Welchen Einfluss übt in diesem Falle das Molecularverhältniss zwischen NaCl und NH_4HCO_3 (oder NH_3) auf den Grad der Utilisation von Natrium und Ammonium aus? — Die Lösungen der Curve P_2P_1 werden in solchen Fällen erhalten, wo ein verhältnissmässig sehr grosser Ueberschuss von NaCl vorhanden ist, und zwar ändert sich das Verhältniss $\text{NaCl}:\text{NH}_3$ für diese Lösungen wie 2,19 — 1,68 — 1,31 — 1,08 ($\text{NH}_3 = 1$). Je mehr die Masse des NaCl überwiegt, desto vollständiger ist die NH_3 -Utilisation, nämlich im Punkte P_2 95,1 Proc.; je mehr die Massen der reagirenden Stoffe sich ausgleichen (je mehr der Einfluss der NH_4HCO_3 -Masse hervortritt), desto vollständiger wird die Na-Utilisation, desto mehr vom NaCl wird in NaHCO_3 übergeführt; aber dabei wird der Grad der NH_4HCO_3 -Ausnutzung erniedrigt (d. h. mehr vom NaHCO_3 bleibt in der Lösung). — Die Curve P_1IV charakterisirt mit NaHCO_3 und NH_4HCO_3 gesättigte Lösungen; ihre Untersuchung zeigt: 1. wie die Arbeit zu leiten ist, damit nach dem NaHCO_3 -Absetzen eine mit NH_4HCO_3 gesättigte Lösung bleibt; 2. von welchem Einfluss hier das Mengenverhältniss zwischen NaCl und NH_4HCO_3 auf den Grad der Na- und NH_3 -Utilisation ist. Darnach ergibt sich, dass bei grossem Unterschied in den absoluten Mengen von NaCl und NH_4HCO_3 auf dieselbe Menge Wasser, deren Molecularverhältniss sich nur sehr langsam ändert (von P_1 beginnend; $\text{NH}_3 = 1$), 1,08—1,06—1,04—1,02—0,97. Während diese Differenzen nur sehr wenig auf den Grad der Na-Utilisation wirken, üben sie auf den Grad der NH_3 -Utilisation einen merklichen Einfluss aus. Auf der Curve P_1IV , von P_1 beginnend, vermindern sich also allmählich sowohl U_{Na} , als auch U_{NH_4} ; vom Punkte, wo diese beiden Coëfficienten gleich 75 Proc. sind, verlieren die Lösungen praktische Bedeutung. Utilisationscoëfficienten, 75 Proc., werden bei doppeltem Austausch von 267 g NaCl und 361 g NH_4HCO_3 (77,7 g NH_3) auf 1000 g Wasser erhalten. — Die Tabelle zeigt, dass U_{Na} , d. h. Proc. der gesamten Menge vom genommenen Salz, die in festes Bicarbonat umgewandelt ist, von IV bis P_1 allmählich wächst; von seinem Maximum in P_1 wird es allmählich auf der Curve P_1P_2 vermindert. Diese Verminderung kann man noch weiter auf der Curve P_2I (Lösungen mit NaHCO_3 und NaCl gesättigt bei veränderlichem Gehalt an NH_4Cl) verfolgen. U_{NH_4} wächst vom Punkte IV (also im Grenzfall von 0) allmählich auf den Curven IVP_1 , P_1P_2 und weiter auf der Curve P_2I (im Grenzfall bis 100 Proc.). Uebrigens hat die Curve P_2I schon keine praktische Bedeutung mehr. Der Punkt P_1 gibt folglich bei gegebener Temperatur das Maximum der Kochsalzausnutzung. Obgleich die U_{Na} auf beiden Curven in der Nähe von P_1 gleich sein können, haben dabei die U_{NH_4} ganz verschiedene Werthe. — Kochsalz ist in der Ammoniaksodafabrikation ein billiges Material; ein etwas grösserer und kleinerer Grad Utilisation übt keinen merklichen Einfluss auf die Kosten des Productes aus; dem gegenüber ist Ammoniak verhältnissmässig theuer; es wird zwar regenerirt,

aber jede Regeneration ist mit einigem Verluste dieses Stoffs verbunden. Es liegt im Interesse der Fabrikation, eine möglichst vollständige Ausnutzung des Ammoniaks in jeder einzelnen Operation zu erzielen. Von diesem Standpunkte aus betrachtet ist es unbestreitbar vortheilhafter, sich auf der Curve P_1P_2 zu halten, d. h. mit grossem Ueberschuss von Kochsalz zu arbeiten. Dieser Umstand wurde schon seit lange rein empirisch bemerkt. Wenn im Gegentheil ein solches Zusammentreffen der Umstände vorhanden wäre, dass das Kochsalz verhältnissmässig kostbar, und Ammoniak billig wäre, so hätte man Ursache, sich näher der Curve P_1IV zu halten, d. h. eine mit NH_4HCO_3 gesättigte Endlauge zu erhalten. Wenn man von mit NH_4Cl oder NH_4HCO_3 gesättigten Lösungen spricht, so kann man vom praktischen Standpunkte für dieselben „fast gesättigte“ Lösungen setzen; mit anderen Worten, man kann die Arbeit so leiten, dass die Grenze, bei der die Ausscheidung von NH_4Cl oder NH_4HCO_3 beginnt, nicht überschritten wird. Natürlich ist das mit grossem Aufwand an Aufmerksamkeit bei der Arbeit verknüpft. Wenn man die direct gewonnenen Zahlen für 0 und 15° und die graphisch extrapolirten Zahlen für 30° zusammenstellt, so ergibt sich für Lösungen Nr. 1 (Punkt P_1):

	0°	15°	30°
U_{Na}	= 73,6 Proc.	78,8 Proc.	83,4 Proc.
U_{NH_4}	= 88,0 „	85,1 „	84,1 „

Also nimmt mit steigender Temperatur die Natriumbicarbonatausbeute zu, die Ammoniakausnutzung ab. Es ändert sich bei einer Temperatur von 32° die Constitution der Lösungen Nr. 1 derart, dass in ihnen der Natriumchloridgehalt „verschwindet“. Für 32° hat man nämlich:

$$U_{\text{Na}} = U_{\text{NH}_4} = 84 \text{ Proc.}$$

Da weiter U_{Na} abnimmt, so gibt es zwischen 30 und 35° ein Temperaturoptimum für die Natriumbicarbonatausbeute. Mit anderen Worten, der höchste erreichbare Grad der Umsetzung bei dieser Reaction beträgt 84 Proc., und zwar kann man bei 32° 84 Proc. des angewandten Kochsalzes in Form von NaHCO_3 niederschlagen. — Von der Temperatur 32° an beginnt auch die Existenz von nur mit NaHCO_3 und NH_4Cl allein gesättigten Lösungen. Es ist wahrscheinlich, dass das Temperaturoptimum auch für diese Lösungen existirt. Das ist von den Löslichkeitsverhältnissen abhängig. Wenn man für die gemeinsame Löslichkeit die Zahlen für die Einzellöslichkeiten der Salze bei 45° nimmt, so ist:

$$U_{\text{Na}} = 81,6 \text{ Proc.,}$$

was das Temperaturoptimum bestätigt. Für die Lösungen Nr. 2 (Punkt P_2):

	0°	15°	30°
U_{Na}	= 34,6 Proc.	43,4 Proc.	50,8 Proc.
U_{NH_4}	= 95,6 „	95,1 „	94,1 „

Also auch für diese Lösungen (und überhaupt für die ganze Curve P_1P_2) steigt die Natriumbicarbonatausbeute mit steigender Tem-

peratur; dagegen nimmt die Ammoniakausnutzung auch hier allmählich ab. — Nach Fig. 142 wird die nutzbare Fläche $P_1 P_2 IIV$ mit der Temperaturerhöhung immer vergrößert; die Verschiebung der Curven $P_1 IV$ und $P_1 P_2$ bedingt die Möglichkeit vollständiger Kochsalzausnutzung. Natürlich gelten alle diese Schlüsse nur dann, wenn sowohl die Reaction selbst wie auch die Filtration (d. h. Trennung des niedergeschlagenen Bicarbonats) bei einer und derselben Temperatur ausgeführt werden; die Lösung, die bei 30° z. B. nicht mit NH_4HCO_3 und NH_4Cl gesättigt ist, kann bei 15 bis 20° übersättigt sein. Bei der Auswahl der Proportionen der reagirenden Stoffe muss man daher die niedrigste vorkommende Temperatur (Temperatur des Absetzens oder der Filtration) berücksichtigen. — In der industriellen Praxis carbonisirt man die Lösungen gewöhnlich bei ungefähr 30° (bei dieser Temperatur findet die Hauptreaction statt), damit die Fällung des Natriumbicarbonats nicht in schlammiger, schlecht filtrirbarer, sondern in grobkristallinischer Form erfolgt. Dagegen darf später, wenn die Hauptfällung beendet ist, die Abkühlung eine stärkere sein. Jedenfalls wird das Absetzen oder Filtriren bei 15 bis 20° ausgeführt. Also können diese Ergebnisse für 15° direct als Normen für die Praxis dienen. — Theoretisch ist es möglich, bei 15 bis 20° 79 bis 80 Proc. des genommenen Kochsalzes in Form von NaHCO_3 niederzuschlagen (Punkt P_1). Natürlich wird der praktische Grad der Utilisation immer niedriger sein; aber 75 Proc. sind immer erreichbar. Wenn man noch den Verlust beim Bicarbonatauswaschen in Betracht zieht, so kann man als praktisch erreichbare Ausbeute 70 Proc. annehmen. — Theoretisch ist es möglich, bei gewöhnlicher Temperatur 100 Th. Na_2CO_3 aus 138 Th. NaCl darzustellen; praktisch (bei $U_{\text{Na}} = 75$ Proc.) wächst der Salzverbrauch bis 158 Th. Die Mehrzahl der Fabriken verbraucht im Mittel 200 Th., nicht selten sogar 210 bis 220 Th. NaCl auf 100 Th. Na_2CO_3 .

Chlor und Brom.

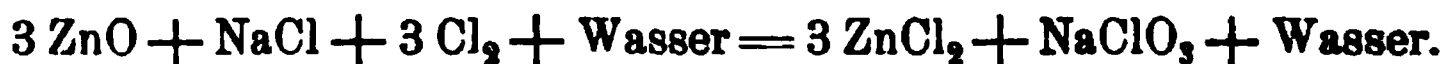
Verfahren zur Darstellung von Chlor aus Salzsäure und Luft bez. Sauerstoff von H. Ditz und B. M. Margosches (D. R. P. Nr. 150 226) ist dadurch gekennzeichnet, dass ein Salzsäureluftgemisch bez. Salzsäuresauerstoffgemisch beliebiger Zusammensetzung über eine auf eine Temperatur von 300 bis 600° erhitzte Contactmasse, bestehend aus Oxyden bez. Salzen, insbesondere den Chloriden der seltenen Erden (des Thoriums, Cers, Lanthans, Praseodyms, Neodyms, Yttriums u. s. w.) für sich allein oder in beliebigen Mischungsverhältnissen, geleitet wird. — Bei geringprocentigem Gas ist die Umsetzung eine grössere, sie ist aber auch noch bei sehr concentrirtem Gas (mit 40 bis 50 Proc. HCl) eine befriedigende. Die Anwendung von letzterem hat den Vortheil, dass man ein bedeutend concentrirteres Chlor erhält, welches für die Herstellung von starkem Chlorkalk sich besser eignet. — Eine bedeutende Erhöhung der Ausbeuten kann erzielt werden, wenn

die den ersten Contactapparat verlassenden Gase durch Trocknung mittels Schwefelsäure oder Chlorcalcium von Wasser befreit werden und das nun trockene Gasgemisch, welches nur mehr geringe Mengen Chlorwasserstoffgas enthält, durch einen zweiten, mit Contactmaterial beschickten Apparat geleitet wird. Auf diese Weise gelingt es, die Ausbeuten um weitere 10 bis 25 Proc. zu erhöhen, wodurch man der theoretischen Umsetzung sehr nahe kommt. Das hergestellte Chloridgemisch ist getrocknet von sehr poröser Beschaffenheit und von sehr lang andauernder Contactwirkung. Die Masse lässt sich leicht in Stücke von passender Grösse bringen, welche lange Zeit hindurch haltbar sind und auch nach längerem Gebrauch nur wenig Pulver geben. Wie Versuche mit reinem Cerchlorid zeigten, sind die Ausbeuten hierbei etwas geringer als bei Anwendung eines Gemisches der Chloride, wie man sie aus dem erwähnten Oxalatgemische erhält. Es mag dies darauf zurückzuführen sein, dass wie in anderen Fällen das Cersalz in den Gemischen andere Eigenschaften als in reinem Zustande zeigt und die katalytische Wirkung des Chlorids durch die Gegenwart der anderen Chloride im günstigen Sinne beeinflusst wird. — Es wurde auch versucht, aus dem Gemische der seltenen Erden nach einer der bekannten Methoden einen grossen Theil des Cers abzuscheiden und den Rückstand, enthaltend eine geringe Menge Cer neben Lanthan, Neodym, Praseodym, Yttrium u. s. w., nach der Umwandlung in die Chloride und Erhitzen auf die angegebene Temperatur als Contactmaterial zu verwenden. Die hierbei erzielten sehr guten Ausbeuten, welche den früheren nicht nachstehen, sprechen dafür, dass ausser dem Cerchlorid auch den Chloriden der anderen Erden katalytische Eigenschaften zukommen. Letzteres dürfte speciell beim Praseodymchlorid der Fall sein.

Zur Darstellung von halogensauren Salzen durch Elektrolyse werden nach Siemens & Halske A.-G. (D. R. P. Nr. 153 859) dem Elektroden Ionen zugesetzt, die erst bei einer 1,67 Volt übersteigenden Zersetzungsspannung entionisirt werden, zu dem Zweck, eine unmittelbare oxydirende Wirkung an der Anode zu erzielen; insbesondere sind hierfür Fluorionen geeignet. Setzt man Fluorionen dem Elektrolyten zu, so zersetzt das durch den elektrischen Strom ausgeschiedene Fluor unmittelbar im statu nascendi das Wasser unter Entbindung von Sauerstoff. Da dieser Sauerstoff unter hohem Bindungspotential entsteht, oxydirt er die Halogensalze unmittelbar ohne Bildung von Hypohalogeniten zu Halogenaten. Diese werden durch den an der Kathode sich entwickelten Wasserstoff nicht mehr in einem für die Praxis in Betracht kommenden Maasse reducirt, und die bei anderen Verfahren erforderlichen Vorsichtsmaassregeln zur Verhütung der reducirenden Wirkung kommen ganz in Wegfall. — Dass in einzelnen besonders gearteten Fällen, insbesondere wenn es sich um Chrom-, Mangan- und Kobaltsalze handelt, elektrolytische Oxydationen durch Fluorionen beschleunigt werden können, ist bereits durch frühere Versuche bekannt geworden. Es handelt sich dabei um die Oxydation des metallischen Theiles (Kation);

dass unter Umständen auch das Metalloid (Anion) in ähnlicher Weise oxydirt werden kann, dass insbesondere Halogensalze zu Halogenatsalzen oxydirt werden können, wobei das Halogenation als ein directes Oxydationsproduct des Halogenion aufzufassen ist, bildet die dem vorliegenden Verfahren zu Grunde liegende Erkenntniss. — Elektrolysirt man beispielsweise gesättigte oder ungesättigte Alkalichloridlösungen, insbesondere Natrium- oder Kaliumchloridlösungen, in der Wärme ohne Diaphragma bei Gegenwart von Fluorionen, so erzielt man einerseits weit höhere Gesammtchlorausbeute, als ohne Zusatz von Fluorionen je erreichbar war, andererseits aber erreicht man insbesondere auch einen weit höheren Chloratnutzerfolg. Der Hypochloritgehalt beschränkt sich bei der Elektrolyse derartiger Lösungen auf einen sehr kleinen Betrag; der weitaus grösste Theil des activen Chlors geht als Chlorat in Lösung und krystallisirt bei Anwendung von Kalisalzen bei fortgesetzter Elektrolyse als Kaliumchlorat aus. — Die besten Chloratausbeuten wurden z. B. bei der Elektrolyse der Chloralkalien dann erzielt, wenn die Fluorionen dem Elektrolyten in Gestalt von Fluorwasserstoffsäure zugesetzt werden. Selbstverständlich braucht die Fluorwasserstoffsäure nicht direct zugesetzt zu werden, sondern kann auch im Elektrolyten selbst erst gebildet werden durch Zusatz einer angemessenen Menge eines Alkali-, Erdalkali- oder Erdmetallfluorids und einer entsprechenden Menge Säure. — Es wurde 1 l kalt gesättigte Kaliumchloridlösung mit etwa 280 g Kaliumchlorid mit etwa 100 Amp. auf 1 qd Stromdichte bei etwa 70° ohne weiteren Zusatz elektrolysirt. Die Stromausbeute betrug 62 Proc. Kaliumchlorat. Wurde der Kaliumchloridlösung ein Zusatz von 1,4 Vol.-Proc. K_2CrO_4 zugefügt, so stieg unter sonst gleichen Arbeitsbedingungen die Kaliumchloratausbeute auf etwa 65 Proc. Setzt man statt dessen aber 0,67 g Fluorwasserstoff vor der Elektrolyse zu und während der Elektrolyse 1,33 g Fluorwasserstoff für 100 Ampèrestunden, so steigt die Ausbeute auf 78,5 Pro. — Setzte man statt Fluorwasserstoff 1,4 g Fluornatrium und 1,22 g Chlorwasserstoff vor der Elektrolyse zu und während der Elektrolyse für 100 Ampèrestunden 2,67 g Fluornatrium und 2,33 g Chlorwasserstoff, so ergab sich eine Stromausbeute von 80 Proc. Die Erfahrung hat gelehrt, dass die Concentration der Fluorionen im Elektrolyten zwischen ziemlich weiten Grenzen schwanken kann.

Darstellung von Alkalichloraten und Zinkchlorid nach K. J. Bayer (Engl. Pat. 1894 Nr. 17 978) untersuchten L. Friederich und P. A. Guye (Chemzg. 1904, 763). Wenn man Zinkoxyd in wässriger Suspension mit einem Chlorstrome behandelt und die erhaltene Lösung mit einem Alkalichlorid erhitzt, oder wenn man direct in einer Alkalichloridlösung suspendirtes Zinkoxyd mit einem Chlorstrome behandelt und danach die Flüssigkeit erhitzt, so erhält man ein Lösungsgemisch aus Alkalichlorat und Zinkchlorid:



Darnach lässt das Bayer'sche Verfahren die Darstellung der Chlorate auf chemischem Wege zu, indem es besonders zur Darstellung einer

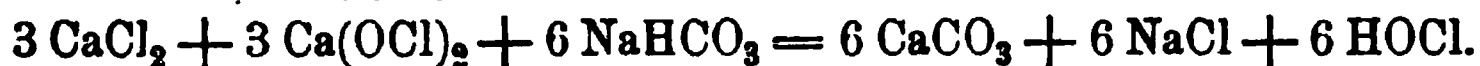
marktfähigen Verbindung $\frac{5}{6}$ von dem in das Verfahren eingeführten Chlor verwerthet. Die Abscheidung des krystallisirten Chlorates aus der Zinkchloridlösung vollzieht sich mit einem Verlust von etwa 4 Proc., wenn man die Lösungen unter vermindertem Druck eindampft. Die Raffinirung des rohen Chlorates lässt sich durch eine einzige Umkrystallisirung ausführen. Die Mutterlaugen von der Krystallisation enthalten keine anderen Verunreinigungen als Chlorat und Natriumchlorid.

Zur Bestimmung von Kohlensäure neben Chlor empfiehlt M. Schlötter (Z. angew. 1904, 301) Hydrazin.

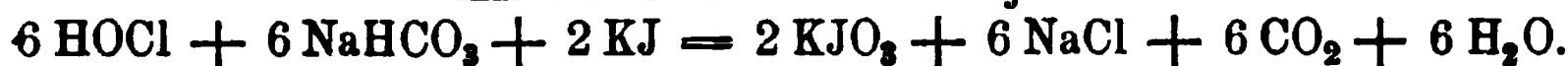
Chlorometrisches Verfahren. J. Pontius (Chemzg. 1904, 59) empfiehlt:

I. Lösen des Chlorkalkes in Wasser: $6 \text{CaOCl}_2 = 3 \text{CaCl}_2 + 3 \text{Ca(OCl)}_2$.

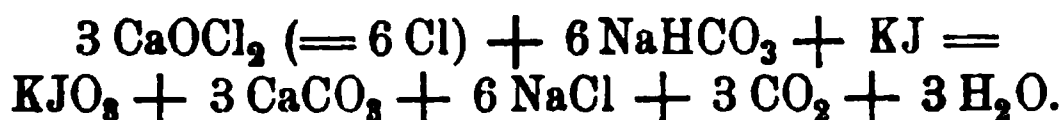
II. Umsetzen mit Natriumbicarbonat:



III. Zersetzen mit Kaliumjodid:

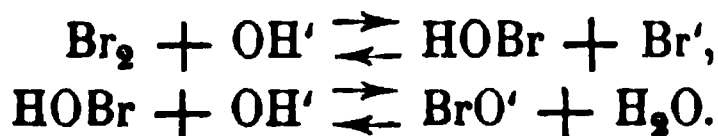


Das Endresultat kann man durch die Gleichung ausdrücken:



Auf 1 Atom Chlor hat man also nöthig $\frac{1}{6}$ Mol. Kaliumjodid = $\frac{166}{6} = 27,667 \text{ g} = \frac{n}{4}$ -Kaliumjodid. Auf 1 l $\frac{n}{10}$ -Kaliumjodid muss man also 2,7667 g Jodkalium abwägen. 1 cc dieser Lösung zeigt dann 0,00355 g Chlor an.

Die Einwirkung von Brom auf Alkali und die Elektrolyse der Bromalkalien untersuchte ausführlich H. Kretschmar (Z. Elektr. 1904, 790). Darnach entsteht bei der Einwirkung von Brom auf Alkali stets zunächst Hypobromit. Der Vorgang vollzieht sich so, dass die folgenden beiden, miteinander verknüpften Gleichgewichte sich einstellen:



Bei der Einwirkung von 1 Mol. Brom auf 1 Aeq. Alkali bleiben zunächst nicht unerhebliche Mengen von beiden bestehen. Unterbromige Säure und Bromid wirken schon bei sehr geringer Concentration aufeinander ein und geben freies Brom und Alkali, bez. Hypobromit. Sowie unterbromige Säure, bez. Brom und Hypobromit zusammentreffen, erfolgt Bromatbildung nach der Gleichung:



Dieser Vorgang ist ganz analog der Chloratbildung durch unterchlorige Säure, bez. freies Chlor. Er unterscheidet sich von diesem aber dadurch, dass er eine etwa 100mal so grosse Geschwindigkeitsconstante besitzt als die Chloratbildung und wegen der reichlichen Hydro-

lyse des Hypobromites schon in schwach alkalischer Lösung mit erheblicher Geschwindigkeit einsetzt. — In etwas stärker (0,1 normal und mehr) alkalischer Lösung sind Hypobromit und Hypochlorit etwa gleich beständig. Mit zunehmender Alkalität der Lösung nimmt die Geschwindigkeit der Hypobromitbildung wieder langsam zu. Es tritt hier ein zweiter Vorgang ein, welcher vom Hypobromit zum Bromat führt, aber eine ausserordentlich viel geringere Geschwindigkeit hat als der erstere, so dass er bei der praktischen Herstellung von Bromat ausser Betracht bleiben kann. — Bei der Elektrolyse neutraler Bromidlösungen erfolgt an der Anode Abscheidung von freiem Brom. Das Brom gibt mit dem von der Kathode kommenden freien Alkali Hypobromit. Die Concentration des Hypobromits erreicht, wenn die Elektrolyse einige Zeit fortgesetzt ist, einen constanten Werth. Dann entsteht in der Lösung nur noch Bromat, welches vorher langsamer als das Hypobromit zunahm. An glatter Platinanode tritt mit wachsendem Hypobromitgehalt der Lösung in steigender Menge Sauerstoff auf, und der zu seiner Entwicklung dienende Stromantheil wird mit der Hypobromitconcentration constant, überschreitet aber nicht 9 Proc. der anodischen Stromarbeit. — An platinirter Anode ist die anodische Sauerstoffentwicklung bei mässiger Flüssigkeitsbewegung sehr gering und beträgt weniger als 1 Proc. der Stromarbeit. Die Stromausbeute an Bromsauerstoffverbindungen ist hier also fast die theoretische. Zugleich ist das Anodenpotential nur etwa 0,3 Volt weniger negativ als unter sonst gleichen Bedingungen an glatter Anode. — Die erreichbare Hypobromitconcentration ist um so höher, je höher die Bromidconcentration und die Stromdichte und je niedriger die Temperatur ist; sie ist an platinirter Anode höher als an glatter. — Bei der Elektrolyse stärker alkalischer Bromidlösungen entsteht wiederum zunächst Hypobromit bis zu einer constanten Concentration, daneben tritt aber von Anfang an reichlich Bromat auf. Auch in normal alkalischer Bromidlösung kann an der Anode freies Brom in sichtbarer Menge auftreten, und zwar leichter an platinirter als an glatter Anode, reichlicher mit zunehmender Bromitconcentration und Stromdichte. — Tritt keine merkliche Menge freien Broms an der Anode auf, so entsteht nur eine kleine Hypobromitconcentration und die anodische Sauerstoffentwicklung nimmt mit fortschreitender Hypobromitbildung ab und wird mit der Hypobromitconcentration constant, bleibt aber in der Nähe von 10 Proc. der Stromarbeit. Erscheint an der Anode freies Brom, so ist in alkalischer Lösung der Verlauf der Bromidelektrolyse in Bezug auf die erreichte Hypobromitconcentration und die zur Sauerstoffentwicklung dienende Stromarbeit bei verschiedenen Versuchsbedingungen ein wechselnder; der erstere liegt bald ein wenig über, bald unter dem bei sonst gleichen Bedingungen in neutraler Lösung erreichten Betrage. — Darnach gibt das primär entstandene Brom mit dem an der Kathode entstehenden oder in der Lösung vorhandenen Alkali Hypobromit, welches seinerseits das Material für die elektrolytische Bromatbildung darstellt, anderseits in neutraler Lösung

an glatter Anode die zur Sauerstoffentwicklung erforderliche Hydroxylconcentration gestattet. Ist an der Anode überschüssiges Brom eine kurze Zeit frei, so geht unter dem Einfluss der mit ihm im Gleichgewicht stehenden unterbromigen Säure das Hypobromit rein chemisch in Bromat über, und zwar um so rascher, je höher seine Concentration steigt, bis Bildungs- und Umwandlungsgeschwindigkeit des Hypobromites einander gleich sind. Hierin besteht die secundäre Bromatbildung. Diese vollzieht sich stets in neutraler Lösung, in welcher also die Bromatbildung analog der elektrolytischen Chloratbildung in angesäuerter Lösung vor sich geht; sie tritt aber auch in alkalischer Lösung ein. Bei Gegenwart überschüssigen Alkalis an der Anode wird Hypobromit primär zu Bromat oxydirt: $\text{NaOBr} + 2\text{O} = \text{NaO}_3\text{Br}$. — Tritt freies Brom in alkalischer Lösung an der Anode auf, so verlaufen beide bromatbildenden Vorgänge nebeneinander; die Versuchsbedingungen lassen bald den einen, bald den anderen überwiegen und bewirken dadurch die grosse Mannigfaltigkeit des Verlaufes der Elektrolyse alkalischer Hypobromitlösungen.

Die elektrolytische Bildung der Ueberjodsäure und ihrer Salze untersuchte E. Müller (Z. Elektr. 1904, 49).

Salpetersäure, Nitrate.

Darstellung von Salpetersäure. Nach H. Niedenführ (D. R. P. Nr. 155 095) wird der Zugregler hinter den die Verdichtung der Salpetersäuredämpfe bewirkenden, an das Entwicklungsgefäss direct angeschlossenen Theil der Anlage und vor dem zur Oxydation und Verdichtung der niederen Stickstoffoxyde bestimmten Theil der Anlage angeordnet. Gibt man nun den einzelnen Theilen der Anlage die erforderlichen Abmessungen, so gelingt es auf diese Weise, in dem zwischen Zugerzeuger und Entwicklungsgefäss belegenen Theil einen mässigen Unterdruck zu erzeugen, der zur sofortigen Trennung der Gase von der verdichteten Flüssigkeit genügt, während in dem hinter dem Zugerzeuger befindlichen Theil der Anlage, dessen Abmessungen entsprechend klein gewählt werden, ein mässiger Ueberdruck erzeugt wird, der eine kräftige Oxydation gewährleistet und die Verdichtung fördert. Dadurch, dass man die beiden, im Wesentlichen ganz verschiedene Aufgaben erfüllenden Theile der Einrichtung durch den Zugerzeuger voneinander trennt, wird auch die Regelung der Temperatur in den einzelnen Theilen der Anlage erleichtert. Man kann auf diese Weise den an das Entwicklungsgefäss angeschlossenen Theilen der Einrichtung eine möglichst hohe Temperatur mittheilen, bei welcher die Säure nur wenig niedere Oxyde aufnimmt bez. dieselben leicht abgibt und daher leicht gebleicht werden kann, so dass in diesem Theile der Einrichtung die stärkste reine Verkaufssäure erhalten wird. Bevor man die Gase in den zweiten Theil der Einrichtung treten lässt, wo die niederen Stickstoffoxyde zur Oxydation und Verdichtung gelangen und zweckmässigerweise, bevor dieselben in den Zugerzeuger eintreten, empfiehlt es sich, die Gase bez. Dämpfe in einem

kleinen Condensator einer intensiven Kühlung zu unterwerfen, um theils den Zugerzeuger zu schonen und in dem dahinter gelegenen Theil der Einrichtung eine möglichst niedere Temperatur zu erhalten, und andererseits um aus den Dämpfen die noch nicht verdichteten Antheile von Salpetersäure, wenn auch im unreinen Zustande, niederzuschlagen.

Reinigung der Salpetersäure. Nach J. Waldbauer (D. R. P. Nr. 155 006) verwendet man für die Reinigung von zuvor in bekannter Weise von Chlor befreiter Salpetersäure zweckmässig einen gusseisernen Kessel, der mit einem mit Oeffnungen für das Ein- und Austrittsrohr versehenen Steindeckel abgedeckt ist und durch ein auf etwa 250° gehaltenes Oelbad erhitzt wird. Der Kessel ist mit körnigem Material bis über die Hälfte beschickt. Es bilden sich dann in dem Füllungsmaterial Zonen verschiedenen Wärmegrades, d. h. die Temperatur nimmt nach dem Innern des Kessels zu gleichmässig ab, bis sie in der von der Gefässwandung am weitesten entfernten Schicht etwa 50° beträgt. Hier fliesst dann die zu destillirende Säure auf. Verarbeitet man beispielsweise eine Salpetersäure von 1,42 spec. Gew., so kommt dieselbe beim Vordringen in die der Gefässwandung näheren Schichten in Zonen von etwa 126°, welche Temperatur dem Siedepunkt der Säure entspricht. Dieselbe geht in Dampfform über unter Zurücklassung der nicht flüchtigen Bestandtheile. Die aufsteigenden Säuredämpfe, welche in dem über dem Füllungsapparat befindlichen Hohlraum des Kessels mit der eisernen Gefässwand in Berührung kommen, greifen das Metall kaum an und erleiden auch kaum eine Zersetzung, da nur das in dem unteren Theil des äusseren Kessels befindliche Oel eine Temperatur von 250°, die über dem Oel befindliche Gefässwandung des Destillirkessels aber eine wesentlich niedrigere Temperatur hat. Ein Kessel von etwa 0,50 m Höhe und 0,40 m Durchmesser liefert bei einem Kohlenverbrauch von etwa 150 k in 24 Stunden etwa 400 k chemisch reine Salpetersäure von 40° Bé. Die Verunreinigungen der Salpetersäure, um deren Entfernung es sich bei dem beanspruchten Reinigungsverfahren handelt, sind hauptsächlich Bisulfat, Eisenverbindungen und Kieselsäure.

Die Reactionen zwischen Stickoxyd und Sauerstoff oder atmosphärischer Luft untersuchten G. Lunge und E. Berl (Chemzg. 1904, 1243). Die Versuche ergaben, dass das Verhältniss von salpetriger Säure zu Salpetersäure bei der Umwandlung des Stickoxyds durch Sauerstoff keineswegs durch die Verdünnung des Sauerstoffs mit Stickstoff, sondern nur durch die Menge des vorhandenen Wassers und das intensive sofortige Schütteln damit beeinflusst wird. Wenn man das Gemisch von Stickoxyd mit Luft sofort mit einer grossen Menge von Wasser schüttelt, so wird augenscheinlich das zuerst entstehende Stickstoffdioxyd vom Wasser als ein Gemisch von salpetriger Säure und Salpetersäure aufgenommen, das sich dann nur sehr langsam durch den Sauerstoffüberschuss zu Salpetersäure weiter oxydirt, um so langsamer, je mehr es mit Wasser verdünnt ist. Bei geeigneten Wassermengen ver-

läuft die Reaction quantitativ zu Salpetersäure. — Die gleichzeitige Anwesenheit von freiem Stickstoff, also beim Arbeiten mit atmosphärischer Luft an Stelle von reinem Sauerstoff, hat keinen erkennbaren Einfluss auf die Reaction. Auch hier entsteht quantitativ Salpetersäure, wenn das Optimum von Wasser zugegen ist. Die Umwandlung des Stickoxyds in Salpetersäure auf obigem Wege geht nicht augenblicklich, sondern allmählich vor sich, gibt sich also als Zeitreaction zu erkennen. — Ein und dasselbe Gasgemisch von Stickstoffoxyden verhält sich nicht gleich gegenüber concentrirter Schwefelsäure und verdünnter Natronlauge als Absorptionsmittel. Da im ersten Falle gleich Dauerformen, im zweiten theilweise wenig stabile Verbindungen entstehen, ist das erste Absorptionsmittel vorzuziehen.

Darstellung von Ammoniumnitrat. Nach C. Roth (D.R.P. Nr. 149 026) erfolgt die Reaction

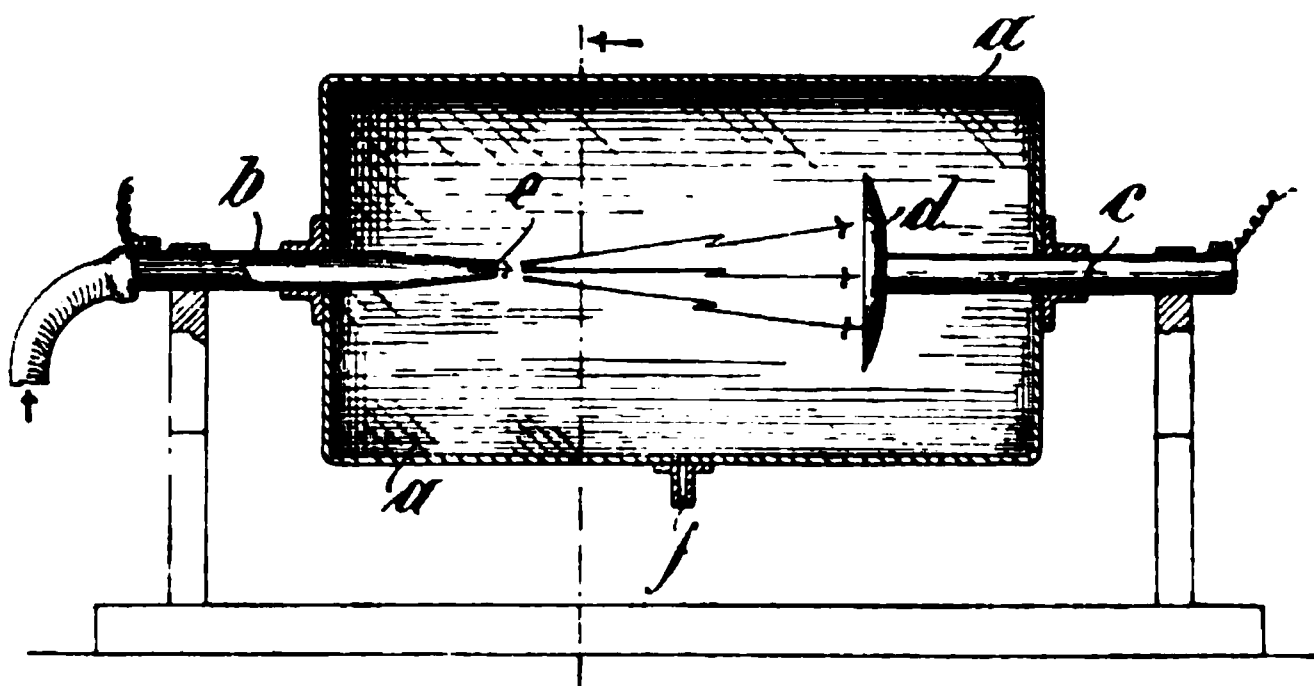


nicht glatt, sondern etwa 20 Proc. des angewendeten Natronsalpeters und eine dementsprechende Menge des Ammoniumsulfats bleiben unzersetzt. Hieraus entspringt ein ökonomischer Nachtheil im Vergleich zu dem gebräuchlicheren Verfahren, Ammoniumnitrat direct aus Ammoniak und Salpetersäure darzustellen, insofern sich diese beiden Ausgangsmaterialien, der Theorie entsprechend, ohne Bildung von stickstoffhaltigen Nebenproducten miteinander vereinigen. Ausserdem kommt aber bei den gegenwärtig bekannten Verfahrensweisen, die auf die Benutzung von Natriumnitrat und Ammoniumsulfat aufgebaut sind, in Betracht, dass das unzersetzte Ammoniumsulfat mit dem entstehenden Natriumsulfat sowohl wie mit dem nicht in Reaction getretenen Natriumnitrat sich, je nach der Concentration der zur Krystallisation gelangenden Lösungen, zu doppelsalzförmigen Verbindungen zusammenlegt, wodurch die Trennung der einzelnen Reactionsproducte ausserordentlich erschwert wird. Was vom Natriumnitrat gesagt ist, gilt in gleichem Maasse auch vom Kaliumnitrat. — Lässt man hingegen auf 1 Mol. Ammoniumsulfat nicht 2 Mol. Alkalinitrat, sondern einen Ueberschuss davon einwirken, so geht die Bildung der Doppelsalze in demselben Verhältniss zurück, wie die Ueberschüsse an Natriumnitrat wachsen. Der der Doppelsalzbildung entgegenwirkende Einfluss überschüssigen Natriumnitrats macht sich bereits in ökonomisch bemerkenswerther Weise geltend, wenn auf 132 Th. Ammoniumsulfat 190 Th. Natriumnitrat (statt 170) angewendet werden. Steigert man den Ueberschuss an Natriumnitrat so weit, dass auf 1 Mol. Ammoniumsulfat beispielsweise 4 Mol. Natriumnitrat kommen, so wird alles Ammoniumsulfat bis auf etwa 2 Proc. mit dem Alkalinitrat zu Ammoniumnitrat und Alkalisulfat umgesetzt. Die über die theoretische Menge hinaus vorhandenen, chemisch also nicht in Thätigkeit tretenden weiteren 2 Mol. Natriumnitrat schränken sonach die theilweise Bildung von Doppelsalzen auf einen der ökonomischen Durchführung des Verfahrens nicht hinderlichen Grad ein. Operirt man mit noch grösseren Uebergewichten von Natriumnitrat, so lässt sich der Punkt erreichen, bei

dem die Massenwirkung dieser Substanz die Doppelsalzbildung praktisch so gut wie ganz verhindert. Die physikalischen Bedingungen, unter denen die Reaction verläuft, können entweder dadurch hergestellt werden, dass man die erforderlichen Mengen Alkalinitrat und Ammoniumsulfat in wässriger Lösung zusammen erwärmt oder auch in fester Form unter gewöhnlichem oder vermindertem Druck vorsichtig miteinander schmilzt.

Apparat zum Behandeln von Gasen, Dämpfen u. s. w. mittels des elektrischen Funkens, besonders zur Erzeugung von Salpetersäure aus feuchter Luft. Nach H. Pauling (D. R. P. Nr. 152 805) sind in dem Cylinder *a* (Fig. 143) die beiden Elektroden *b* und *c* in Richtung der Achse eingeführt und mit den Polen eines Funken-

Fig. 143



inductors verbunden. Diese Elektroden sind in Röhrenform ausgebildet und in geeigneter Weise gegen den Cylinder isolirt. Die Elektrode *b* endet in eine Düse *e*, während *c* an ihrem dieser Düse gegenüberstehenden Ende eine Schale *d* trägt. Das Ueberspringen des Funkens erfolgt bei geeigneter Schaltung des Inductors in Form eines mit seiner Basis gegen den Rand der Schale *d* gerichteten Kegels, dessen Spitze in der Düse *e* liegt. Durch die Röhre *b* wird mittels eines Gebläses oder von einem Gasometer das zu behandelnde Gas oder Gasgemisch eingeblasen. Die Gase, welche der Einwirkung unterworfen worden sind, werden durch die zweite Röhre *c* aus dem Cylinder *a* abgesaugt und ihrer weiteren Verwendung zugeführt. — Die die Schale *d* tragende Elektrode kann durch eine Scheibe, die eine Anzahl feiner Durchbohrungen trägt, gegen die zweite Elektrode *b* zu abgedeckt sein. — Die Regelung der Durchgangsgeschwindigkeit, die zur Vermeidung von zu weit gehenden Reactionen oder gar völliger Zersetzung der gebildeten Producte nicht unter ein bestimmtes Minimum sinken darf, kann durch jedes geeignete Mittel, am besten durch Drosselung o. dgl., geschehen. — Ein am unteren Theile des Gehäuses *a* angebrachter Stutzen *f* dient zur Entfernung etwa sich bildenden Condenswassers. Derselbe ist natürlich, während der Apparat in Thätigkeit ist, geschlossen.

Oxydation des Stickstoffes durch Elektrizität. Nach Versuchen von F. v. Lepel (Ber. deutsch. 1904, 713 u. 3470) ist bei gleichen Watts die Ausbeute abhängig von der Stärke des Luftstromes (zwischen 600 cc und 3600 cc die Minute in beiden Röhren zusammen) und von der Anodenrotation. Rotiren die Anoden nicht oder langsam (4 bis 12 die Secunde), so ist ein starker Luftstrom vortheilhaft, ein langsamerer dagegen bei schneller Rotation. Im letzteren Falle würde also vielleicht die Wirkung des einzelnen Flammentheiles vermindert und dieser Fehlbetrag durch häufigere Einwirkung auf dieselben Lufttheilchen ausgeglichen. — Die Temperatur wurde durch die zugeführten Luftmengen nicht erheblich verändert. Deshalb scheint sie bei der Reaction nicht die Hauptrolle zu spielen, sondern die Dauer der Flammenwirkung auf die Lufttheilchen viel wichtiger zu sein. Schwankten doch die Luftmengen im Verhältniss 1:6, während die Temperatur sich nur in den Grenzen zwischen 46° und 61° bewegte. Im Allgemeinen stieg die Temperatur an der Beobachtungsstelle mit der Luftgeschwindigkeit. — Mittlere Anodenrotation und mittlerer Luftstrom lieferten bei diesen Apparaten die grösste Ausbeute. — Die aus dem oberen Theil der Absorptionsvorrichtung gewonnene Säure ist die stärkere. Denn hier sind die Gase längere Zeit mit Luft und Wasserdämpfen in Berührung als in der engen unteren Röhre. Man erkennt, dass eine gewisse Zeitdauer für die Bildung von Salpetersäure nach den Gleichungen:



erforderlich ist. Es müssen also die Watts, die Luftmenge und die Anodenrotation der Grösse der ganzen Apparatur angepasst werden, was nur durch Versuche festzustellen, hier aber nicht der Fall gewesen ist. Blieb in einer einzelnen Röhre die Anode unbeweglich, so erhielt man stündlich 335 mg Säure, während bei rotirender Anode 546 mg in derselben Zeit erzielt wurden. In der Anodenrotation und damit in der Theilung der Flammenbahn liegt also ein Vortheil. (Vgl. J. 1903, 339.)

Gewinnung von Nitriten und Nitraten durch elektrolytische Oxydation von Ammoniak. Versuche von W. Traube und A. Biltz (Ber. deutsch. 1904, 3130) ergaben, dass es in den Grenzen eines Laboratoriumsversuches ohne Schwierigkeit und unter Erzielung hoher Stromausbeuten möglich ist, aus Ammoniak durch Einwirkung elektrolytischen Sauerstoffs bei Gegenwart des als Katalysator wirkenden Kupferhydroxyds salpetrigsaure und salpetersaure Salze zu gewinnen. Durch Vergrösserung der Apparate, insbesondere durch die leicht ausführbare ausgiebige Vergrösserung der Eisenanode dürfte es auch möglich sein, selbst grosse Mengen Nitrite und Nitrate darzustellen.

Die Verwerthung des freien Stickstoffs. A. Wiesler (Z. angew. 1904, 1714) gibt einen kurzen Ueberblick über die bisherigen Vorschläge und Versuche. Er empfiehlt das Verfahren von Rasch (J. 1903, 341).

Zur Herstellung rauchender Salpetersäure empfiehlt E. Schaller (Chemzg. 1904, 594) das Verfahren von Brunner (Dingl. 159, 355). Darnach wurde eine Mischung von 100 Th. gepulvertem Natronsalpeter und 3,5 Th. Stärkemehl mit 100 Th. concentrirter Schwefelsäure übergossen und destillirt. Das Destillat, dessen spec. Gewicht 1,52 und dessen Menge etwa 70 Th. betrug, erwies sich als vollkommen frei von Schwefelsäure und enthielt 24,5 g Stickoxyde (auf N_2O_4 berechnet) in 100 cc Flüssigkeit. Der Gesammttiter der Säure betrug in Form von HNO_3 ausgedrückt 93 bis 95 Proc.

Zur Bestimmung von Natriumperchlorat in Chilisalpeter erhitzt H. Lemaître (Mon. sc. 1904, 253) die Probe mit Natriumsulfit:



Man erhitzt das trockene Gemisch im Platintiegel vorsichtig bis zum ruhigen Schmelzen, lässt erkalten und nimmt mit Wasser auf. Man erhitzt zum Sieden und giesst in 200 cc einer siedenden 4proc. Bayrumnitratlösung. Den Niederschlag lässt man absitzen und filtrirt. Die mit 8,2 cc etwa normaler Natronlauge, danach mit 1,2 g Natriumpersulfat versetzte Lösung wird zum Sieden erhitzt und danach filtrirt. Die klare, mit den Waschwässern vereinigte Flüssigkeit wird mit einer schwachen Essigsäurelösung genau neutralisirt (Phenolphthaleïn als Indicator). Man titrirt mit $\frac{1}{10}$ -Silbernitrat (Kaliumchromat als Indicator).

Für die Analyse des Natriumnitrites für den Handelsverkehr soll nach G. Lunge (Chemzg. 1904, 502) nur die Chamäleonmethode als maassgebend gelten. Hat doch ohnehin jeder Analytiker stets eine Chamäleonlösung bereit, während er sich das reine sulfanilsaure Natrium erst herstellen muss, wobei ziemliche Verluste durch die Mutterlaugen entstehen, so dass das Verfahren ziemlich theuer wird. Ausserdem aber ist für den „Anfänger“, d. h. den nicht speciell hierauf eingeübten Chemiker, die Chamäleonmethode ungleich einfacher und sicherer.

Die Bestimmung des Nitratstickstoffes neben organischem Stickstoff nach dem Schlösing'schen Verfahren ist nach P. Liechti und E. Ritter (Z. anal. 1903, 205; 1904, 168) genau, nach Th. Pfeiffer (das. 1903, 612) dagegen ungenau.

Sprengstoffe.

Zum Glasiren von Schwarzpulver werden nach A. J. du Pont (D. R. P. Nr. 156979) die Pulverkörner durch eine Oeffnung *K* (Fig. 144) in die Trommel *A* gebracht, welche von einem Mantel *F* so umgeben ist, dass ein ringförmiger Raum *g* um die Trommel entsteht, welcher an den Enden durch die Deckel *a* der Trommel abgeschlossen wird. Nachdem die Pulverkörner in die Trommel gebracht sind, wird Oeffnung *K* verschlossen und die Trommel in Umdrehung versetzt, so dass auf die Minute etwa 20 Umdrehungen kommen. Während dieser Umdrehungen wird dem die Trommel umgebenden Raum *g* durch in

dem einen Lagerzapfen *D* der Trommel gebohrte Kanäle *i* und Rohre *h* Dampf von einer Temperatur von 100° zugeführt, welcher am anderen Ende der Trommel durch Rohre und in dem Lagerzapfen *E* gebohrte Kanäle wieder austritt. Die an diesem Ende der Trommel liegenden

Fig. 144.

Rohre und Kanäle sind nämlich im rechten Winkel zu den Rohren *h* und Kanälen *i* am anderen Ende der Trommel angeordnet. Sobald die Körner bis auf 72° oder 77° erhitzt werden, tritt die Feuchtigkeit im Verhältniss von etwa 1 bis 3 Proc. des Körnergewichts an die Oberfläche und bildet einen wässerigen Dunst, welcher sich nach etwa $\frac{3}{4}$ Stunden von dem Beginn der Trommelumdrehungen an in genügender Menge ansammelt. Der Dampf wird jetzt am Eintrittsende der Trommel abgestellt, welche sich nun während der weiteren Umdrehungen abzukühlen beginnt. Wenn dieses geschieht, schlägt sich der wässerige Dunst auf der Innenwandung der Trommel *A* nieder und nimmt dabei die in Folge der Aneinanderreibung der Körner gebildeten Staubtheilchen auf, welche sich in einer mehr oder weniger dicken Lage auf der Trommelwandung absetzen. Dieser Vorgang nimmt etwa eine Stunde in Anspruch, wonach die Körner gewissermaassen rein sind und die Glasur sich zu bilden beginnt. Zum Heraustreiben des noch rückständigen wässerigen Dunstes wird durch einen weiten Kanal *d* in dem Lagerzapfen *D* ein Luftstrom in die Trommel eingeführt, welcher zusammen mit dem wässerigen Dunst durch einen ähnlichen Kanal *d* in dem Lagerzapfen *E* am anderen Ende der Trommel wieder austritt; dies wird so lange fortgesetzt, bis alle Feuchtigkeit aus der Trommel entfernt ist. Nachdem dann zu passender Zeit Graphit in die Trommel gebracht worden ist, wird die Trommel noch für 1 oder 2 Stunden gedreht, was von der Grösse und der Art der Pulverkörner abhängt. Das Verfahren ist damit beendet, d. h. die Körner sind glasirt und trocken.

Zur Herstellung eines Sprengstoffes werden nach W. Kirsanoff (D. R. P. Nr. 150113) 70 Th. chlorsaures Kali und 20 Th. übermangansaures Kali fein gepulvert und gemischt und in der üblichen Weise in Hülzen aus Leinwand, Baumwolle u. dgl. eingepresst.

In einen beim Einpressen ausgesparten Längskanal wird eine Mischung von 9 Th. Terpentinöl und 1 Th. Carbolsäure eingegossen, die sich rasch durch die ganze Masse verbreitet. Die so hergerichtete Patrone wird dann, wie üblich, mit einem Sprenghütchen und einer Zündschnur versehen und in das Bohrloch gebracht.

Das Verfahren zur Herstellung von Sprengstoffen der Rheinischen Dynamitfabrik (D. R. P. Nr. 148203) ist dadurch gekennzeichnet, dass Metallverbindungen des Rhodan ammoniums entweder mit Sauerstoffträgern allein oder mit Sauerstoffträgern und Kohlenstoffträgern gemischt werden. — Mischt man Rhodan ammonium mit chlorsaurem Kali innig zusammen und füllt den so entstehenden Zündsatz in eine Kupfersprengkapsel, so wird, wenn durch Zuhilfenahme einer Zündschnur der Zündsatz zur Entzündung gelangt, keine Explosion, sondern nur eine rasche Verbrennung erreicht. Sobald man jedoch 2 bis 3 Tropfen Alkohol oder ein ähnliches auf Rhodan ammonium lösend wirkendes Mittel auf den Zündsatz in der Sprengkapsel gibt, ist der Zündsatz nach der völligen Verflüchtigung des Alkohols u. s. w. in höchstem Grade durch Zündung explosiv. Die Untersuchung des Zündsatzes hat ergeben, dass dessen Eigenschaft, nach dem Zusatze von Alkohol bez. Aetheralkohol, Aceton u. s. w. und späterem Trocknen durch Zündung zu explodiren, auf die Entstehung einer im Verein mit Kaliumchlorat explosibeln neuen chemischen Verbindung zurückzuführen ist. Es wurde hierbei die Beobachtung gemacht, dass jedesmal nach dem Verdunsten des Alkohols der Zündsatz hellblau erschien, und aus dieser Beobachtung der Schluss gezogen, dass das Kupfer des Hütchens mit dem Rhodan ammonium in Reaction getreten sein musste. Trotzdem dieser blaue Körper jedesmal nur spurenweise vorhanden war, genügte seine Anwesenheit, um den ganzen Zündsatz zur Explosion zu bringen. — Im Verlaufe der Untersuchungen hat sich nun ergeben, dass dieser neu entstandene Körper eine Rhodan ammoniakverbindung des Kupfers und offenbar identisch ist mit dem Körper, welcher entsteht, wenn eine ammoniakalische Lösung von Rhodan ammonium auf Kupfervitriol einwirkt. Hierbei entsteht Kupferammoniakrhodanat $\text{Cu}(\text{NH}_4\text{CNS})_2$ als ein in blauen Nadeln krystallisirender luftbeständiger Körper. Mischt man diese Verbindung mit Kaliumchlorat, so erhält man einen durch Zündung höchst explosibeln Knallsatz, der, in eine Sprengkapsel eingefüllt und mit einem indirecten Sprengstoffe in Verbindung gebracht, im Sinne einer Initialzündung wirkt. Auch andere Metallverbindungen des Rhodan ammoniums lassen sich auf analoge Weise als Initialzündungsmittel im Verein mit Kaliumchlorat verwerthen. Für sich allein sind diese Metallverbindungen durch Stoss, Schlag, Reibung oder Zündung nicht explosiv. — Der technische Vortheil bei der Darstellung derartiger Knallsätze liegt: in der völligen Ungefährlichkeit der Herstellung des Metallrhodansalzes im Vergleich zu Knallquecksilber und in der bei weitem gefahrloseren Herstellung und Handhabung des Knallsatzes im Vergleich zu Knallquecksilbergemischen, ferner in der Unschädlichkeit

des Metallrhodansalzes in sanitärer Beziehung im Vergleich zu Knallquecksilber, sowie in der bei weitem grösseren Billigkeit derartiger Knallsätze im Vergleich zu Knallquecksilber. Hierbei ist wesentlich, dass schon eine geringe Menge (0,2 bis 1 g) des Knallsatzes genügt, um z. B. die Dynamite zur Explosion zu bringen. Solche Knallsätze bestehen z. B. aus: 2,1 Th. Rhodanmetallverbindung (Kupferammoniakrhodanat), 4,9 Th. Kaliumchlorat oder 1,2 Th. Rhodanmetallverbindung. — Oder 6 Th. Kaliumchlorat, 1 Th. Schwefel. Andere Sauerstoffträger als Kaliumchlorat, z. B. Ammoniaksalpeter, bilden im Verein mit Rhodanammoniakmetallen (Rhodanammonium auch schon für sich allein) wirksame Sprengstoffe, die sich durchweg auszeichnen durch grosse Sicherheit in der Handhabung. Auch ist die Explosionstemperatur dieser Sprengstoffgemische relativ niedrig, ebenso die Flambildung bei der Explosion nur gering, so dass dieselben als Sicherheitssprengstoffe in Schlagwettergruben Verwendung finden können. Diese Sprengstoffe bestehen z. B. aus: 85 Th. Ammoniaksalpeter, 15 Th. Kupferammoniakrhodanat. — Die Rhodanammoniakmetalle können auch mit anderen Sprengstoffen, Sprengstoffgemischen (nitrierten Kohlenwasserstoffen u. s. w.) zu neuen Mischungen vereinigt werden. Derartige Sprengstoffe setzen sich z. B. zusammen aus: 29 Th. Nitroglycerin, 1 Th. Collodiumwolle, 70 Th. Zumischpulver, welches z. B. aus Ammoniaksalpeter und einer Rhodanmetallverbindung besteht, oder 85 Th. Ammonsalpeter, oder 10 Th. Rhodanmetallverbindung, 5 Th. Dinitronaphtalin. — Je nach der Wahl der Sauerstoffträger und der Zusammensetzung der Mischung kann die Brisanz der mit Metallverbindungen des Rhodanammoniums hergestellten Sprengstoffe vermindert werden, so dass die Gemische als Geschosstreibmittel an Stelle von Schwarzpulver Verwendung finden können. Hierbei vertritt die Rhodanmetallverbindung den Kohlenstoff des Schwarzpulvers. Ein solches Pulver setzt sich z. B. folgendermaassen zusammen: 60 Th. Kaliumnitrat, 20 Th. Schwefel, 20 Th. Rhodanmetallverbindung oder 70 Th. Kaliumnitrat, 15 Th. Schwefel, 15 Th. Rhodanmetallverbindung, je nachdem ein schnell oder langsam verbrennendes Pulver gewünscht wird. — Die mit Sauerstoffträgern, wie Kaliumchlorat, hergestellten Knallsätze explodiren durch Stoss und Schlag und eignen sich deshalb auch als Percussionszündmittel.

Nitrirschleudermaschine. Nach Gebr. Heine (D. R. P. Nr. 156 225) enthält die Wandung des Einsatzes *a* (Fig. 145 bis 147 S. 346) aus säurebeständigem Material, welche in bekannter Weise mit einem Panzer *b* aus Metall versehen sein kann, zwei versch. iedene Arten von Kanälen. Die Kanäle *c* stehen durch Sieblöcher *d* mit dem Trommelinnern in Verbindung. Die Kanäle *e* hingegen haben keine oder gegebenenfalls nur an ihren oberen Enden Sieblöcher, welche eine Verbindung mit dem Trommelinnern herstellen. Jeder Kanal *e* schliesst jedoch an seinem oberen Ende durch einen Querkanal *f* an einen Kanal *c* oder eine Anzahl von Kanälen *c* an und mündet andererseits am unteren Theil der Trommel aus. Die Zahl der Kanäle *e* ist unbeschränkt. Der

Querschnitt der vorhandenen Kanäle muss nur genügen, um der Säure hinreichenden Abfluss zu gestatten. Ebenso können die Kanäle *c* untereinander beliebig verbunden sein. Ferner ist die Anordnung bez. Lage

Fig. 145.

A-

C-

--B

e

- -D

c

der Kanäle *e* zu den Kanälen *c* beliebig. Im Zustande der Ruhe bildet diese Schleudertrommel ein geschlossenes Gefäss, aus welchem trotz der Vermeidung von Absperrorganen keine Flüssigkeit nach unten entweichen kann.

Sie eignet sich deshalb sehr gut zum Nitriren. Wird die Schleudermaschine hingegen zum Zweck des Abschleuderns der Säure in Betrieb gesetzt, so gelangt die letztere mittels der Fliehkraft durch die Sieblöcher *d* in die Kanäle *e* nach oben und wird von hier durch die Kanäle *ef* nach unten abgeführt, ohne mit den metallischen Theilen in Berührung zu kommen und ohne dass die Säure sich mit den Dämpfen mischen oder unter dem Verschlussdeckel hinweg nach aussen spritzen kann. — Um bei Stillstand der Trommel die Flüssigkeit aus derselben vollständig ablassen zu können, kann ein Bodenverschluss *g* oder dgl. angeordnet werden, von dem aus Kanäle *h* im Boden des Einsatzes zu den äusseren Abflusskanälen *e* führen.

Fig. 146.

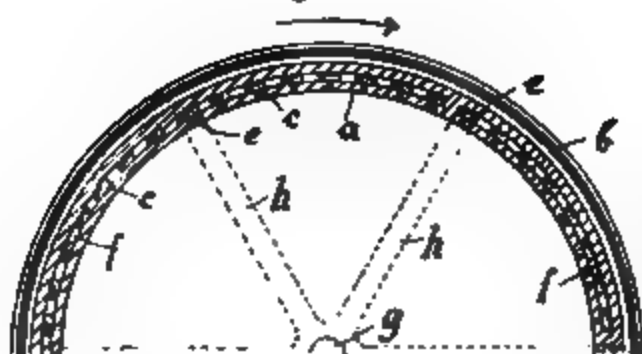
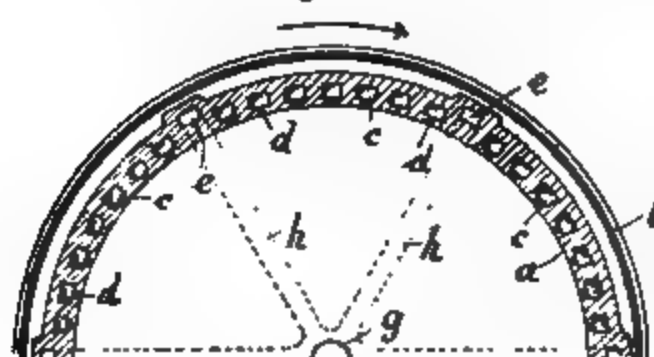


Fig. 147.



ständig ablassen zu können, kann ein Bodenverschluss *g* oder dgl. angeordnet werden, von dem aus Kanäle *h* im Boden des Einsatzes zu den äusseren Abflusskanälen *e* führen.

Das Verfahren zum Entsäuern und Stabilisiren der Schiessbaumwolle von Selwig & Lange (D. R. P. Nr. 150 319) ist dadurch gekennzeichnet, dass das während des Ausdämpfens der Schiessbaumwolle aus dem Dampfe sich bildende, die entstandenen Zersetzungsproducte in Lösung enthaltende Condenswasser sofort durch Abschleudern entfernt wird. Demgemäss findet das Ausdämpfen der Schiessbaumwolle nicht in feststehenden Bottichen, sondern in Schleu-

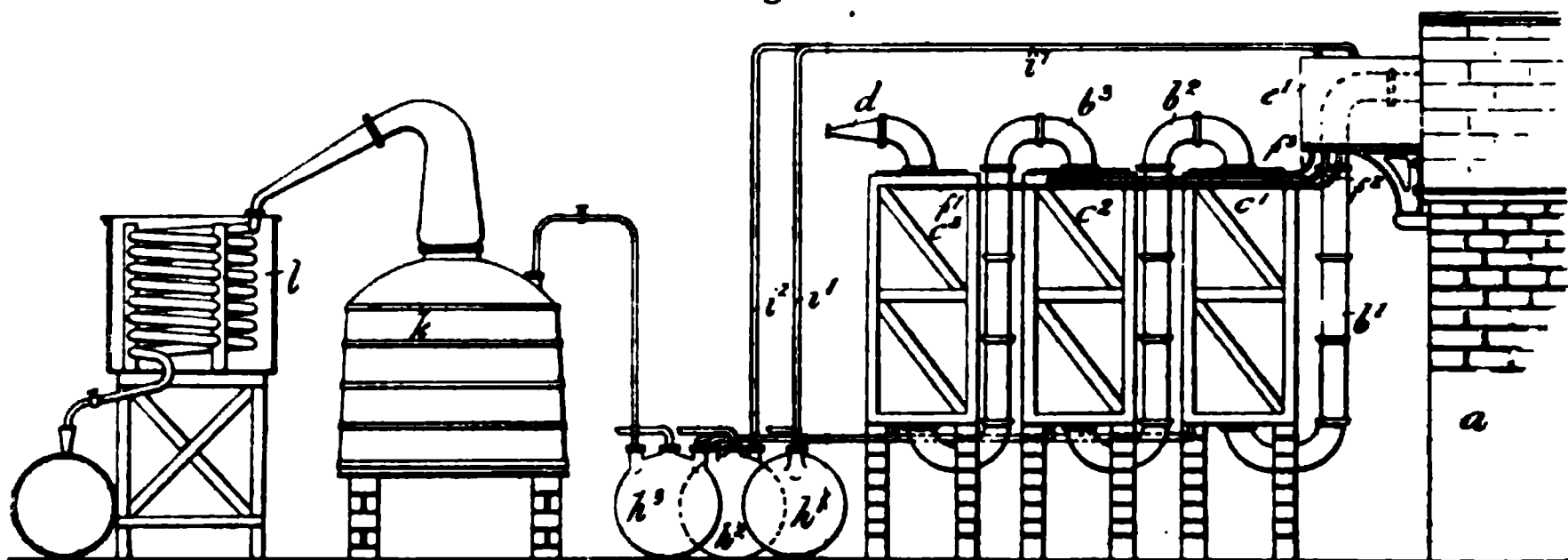
dern statt; es sind Centrifugen jeder Art zum Ausdämpfen von Schiessbaumwolle geeignet, und die Einführung des Dampfes kann sowohl in das Innere der Trommel als auch in den Zwischenraum zwischen Trommel und Gehäuse erfolgen, ähnlich wie bei den Zuckercentrifugen mit Dampfdeckeinrichtung. — Man füllt nasse, ungeschnittene oder nasse, in Schneidholländern zerkleinerte Schiessbaumwolle in die Trommel der Dämpfcentrifuge, setzt dieselbe in Bewegung und lässt nach Schliessen des Deckels gut entwässerten, gespannten Dampf einströmen. Derselbe durchdringt die an den Trommelumfang gepresste Schiessbaumwolle, erhitzt dieselbe gleichmässig und zerstört dabei die unbeständigen, darin enthaltenen Verbindungen. Die entstandenen Zersetzungsproducte lösen sich sofort in dem aus dem Dampfe gebildeten Condenswasser, werden also mit diesem von der Schiessbaumwolle abgeschleudert und können keine weiteren Zersetzungen derselben veranlassen. — Die für das Dämpfen erforderliche Zeit wird im Versuchswege ermittelt. Nach Beendigung desselben wird die in der Trommel befindliche Schiessbaumwolle, während erstere sich noch in Bewegung befindet, zweckmässigerweise zunächst mit heissem und darauf mit kaltem Wasser ausgewaschen. Auch kann man den Dämpfprocess mit einem Waschprocess abwechseln lassen.

Vorrichtung zum Heben und Senken des selbstthätig ausweichfähigen Misch- oder Rührwerks von Sprengstoff-Mischmaschinen von J. C. Schrader (D. R. P. Nr. 147 498) ist gekennzeichnet durch einen Luftdruckcylinder, an dessen Kolben ein Kreuzkopf angeschlossen ist, in welchem das Misch- oder Rührwerk so gelagert ist, dass durch Ein- oder Auslassen von Druckluft in den Druckluftcylinder das Misch- oder Rührwerk unter Beibehaltung seiner selbstthätigen Ausweichfähigkeit unabhängig von der Drehvorrichtung gehoben und gesenkt werden kann.

Das Verfahren zum Wiedergewinnen von Aceton aus einem Gemisch mit Luft von R. Robertson und W. Rintoul (D. R. P. Nr. 154 124) ist dadurch gekennzeichnet, dass man die Mischung in innige Berührung mit einer Lösung von Bisulfit bringt und dann das Aceton abscheidet. — Die mit Aceton gemischte Luft wird aus dem Trockenhaus *a* (Fig. 148 S. 348) durch ein Rohr *b*¹ zu dem Boden eines Was Thurmes *c*¹ geleitet, von dessen Kopf durch ein anderes Rohr *b*² zu dem Boden eines folgenden Thurmes *c*² u. s. f. durch eine beliebige, zur Ausführung des Verfahrens nothwendige Zahl von Thürmen. Die Luft kann durch die Thürme mittels irgend einer geeigneten Saugeinrichtung *d* befördert werden. Die Lösung von Natriumbisulfit ist in einem Behälter *e*¹ aufgespeichert, der zweckmässig an der Wand des Trockenhauses befestigt ist. Von diesem Behälter gelangt das Bisulfit durch ein Rohr *f*¹ zu dem Kopf des Thurmes, von wo die Luft entweicht, und sie läuft durch diese Thürme, indem sie in innige Berührung mit der Mischung von Luft und Aceton gelangt, tritt am Boden des Thurmes in ein Gefäss *h*¹ nach Art der gewöhnlichen Woolff'schen Flaschen und wird durch

Pressluft in dem Rohr i^1 nach einem zweiten Behälter e^2 gedrückt, um die anderen Thürme zu beschicken. — Die schliesslich abgezogene Lösung wird zum Wiedergewinnen des Acetons weiter behandelt. Um die Natriumbisulfitlösung in innige Berührung mit dem Gemisch von

Fig. 148.



Luft und Aceton zu bringen, sind vorzugsweise Thürme anzuwenden, wo die Lösung über eine Reihe von Horden im Zickzackweg langsam niederrieselt. Eine geeignete Lösung besteht in 30 Th. Natriumbisulfit auf 100 Vol. der Lösung. Nach einer anderen Ausführungsform lässt man die Bisulfitlösung in feinen Strahlen mit dem Luft- und Acetondampf in innige Berührung kommen, indem man die Strahlen am Fuss eines Thurmes wieder sammelt, durch Prellwände condensirt, durch eine Schlange laufen lässt o. dgl. Dieses Sprühverfahren kann entweder allein oder in Verbindung mit dem beschriebenen Gaswaschen benutzt werden. — Um unnöthiges Verdampfen der Bisulfitflüssigkeit zu vermeiden, ist es zweckmässig, die Luft vor der Waschung mit Feuchtigkeit zu sättigen, entweder mit Hilfe eines Thurmes, durch den Wasser läuft, oder durch andere geeignete Vorrichtungen. — Um das Aceton aus der Bisulfitlösung zu gewinnen, nachdem diese durch die Thürme gelaufen ist, lässt man die Flüssigkeit in eine Blase k , die mit einem Condensator l verbunden ist. — Es hat sich herausgestellt, dass bei der unmittelbaren Destillation ohne Beifügung von Alkali praktisch das Aceton überdestillirt ist, bevor irgend eine weitere Menge des vorhandenen Bisulfits zersetzt wird, und die geringe Menge von schwefliger Säure, die übergetrieben wird, kann als Sulfit durch Hinzufügung einer äquivalenten Menge von Alkali zum ersten Destillat vor der endgültigen Rectification des Acetons wiedergewonnen werden. Dieses Verfahren hat den Vorzug, dass die Umwandlung des Bisulfits wegfällt und der grössere Theil der Bisulfitlösung wieder zur Absorption zur Verfügung steht nach zweckmässiger Behandlung mit einer verhältnissmässig geringen Menge von schwefliger Säure. — Während der Zeit, wo die Bisulfitlösung der oxydirenden Wirkung der Luft ausgesetzt wird, findet eine Oxydation zu Sulfat in gewissem Umfange statt. Wenn dieses Sulfat sich ansammeln könnte,

würde es die Wirkung des Bisulfits beeinträchtigen. Es zeigt sich aber, dass das gebildete Sulfat bei verhältnissmässig niedrigen Temperaturen nur wenig löslich ist, wenn es sich in einer Lösung von Bisulfit mit einer geringen Menge von Aceton befindet. Wenn man daher die Lösung, nachdem sie genügend mit Acetondampf gesättigt ist, ein wenig kühlt, so krystallisirt der Ueberschuss an Sulfat aus und lässt die Lösung hinreichend frei von Sulfat zur weiteren Benutzung in den Thürmen zurück, nachdem das Aceton abdestillirt ist.

Das Gefrieren des Sprengöles und der nitroglycerinhaltigen Sprengstoffe bespricht S. Nauckhoff (Tekn. Tids. 1904, 77). Je plastischer der Sprengstoff ist, um so mehr kann er der Abkühlung widerstehen. Dies kann ein Dynamit nicht allein dadurch erreichen, dass man den Nitroglyceringehalt vergrössert, sondern hauptsächlich dadurch, dass man im Nitroglycerin leichtlösliche und gut gelatinirbare Nitrocellulose anwendet. Ob gelatinirtes Nitroglycerin spontanere Krystallisationskraft besitzt als reines, konnte noch nicht bestimmt werden, ebenso wenig, ob Salze, Holzmehl u. s. w. im Dynamit, ob die im Nitroglycerin löslichen Stoffe auf die spontane Krystallisation einwirken. (Vgl. Oesterr. Bergh. 1904, 582.)

Den Fortschritt der Sprengtechnik besprach eingehend W. Will (Ber. deutsch. 1904, 268); auf die sehr beachtenswerthe geschichtliche Uebersicht sei verwiesen.

Aus der Praxis der Explosionstechnik macht W. Dupré (Chemzg. 1904, 358 u. 619) werthvolle Mittheilungen. Zum Zwecke der besten Kraftausnutzung ist es natürlich am zweckmässigsten, die Materialien bis zur Staubfeinheit zu zerkleinern; doch kommen dabei häufig andere Punkte in Betracht. Zum Beispiel zeigen Explosivstoffe, die mit staubfeinem Kaliumchlorat hergestellt sind, eine bedeutend stärkere Empfindlichkeit gegen Schlag als mit etwas weniger feinen Chloratkrystallen hergestellte Sprengstoffe. Die grösseren Krystalle brechen wohl in diesem Falle, wie eine Art Puffer, die Stärke des Schlages. In nicht gelatinirten, sondern durch Klebstoffe zusammengehaltenen Explosivstoffen wird durch eine zu weit gehende Zerkleinerung einzelner Materialien oft der Zusammenhang des Sprengstoffes gelockert. So gibt z. B. fein zertheiltes Holz immer noch einen leicht mit Klebstoffen zu formirenden Sprengstoff, wo es unmöglich wäre, mit der zu Staub zerfallenden Holzkohle noch zusammenhängende Körner zu erzeugen. Bekannt ist auch, dass Schiesswolle nicht zu fein zerrissen werden darf, falls sie zu Formen ohne Bindemittel zusammengepresst werden soll. Ob die Schiesswolle zu ihrer vollständigen Reinigung, vor dem Kochen oder nach dieser Operation, zerkleinert werden soll, ist noch eine offene Frage. Schwieriger ist es, Explosivstoffe zu zerkleinern, die nicht durch viel Wasser, wie die Schiesswolle, vor plötzlicher Zersetzung durch mechanischen Anstoss geschützt werden können. Manchmal kann man die Stoffe in Lösung zusetzen oder, falls sie leicht zerreiblich sind, mit den anderen Materialien mischen, indem man sie wiederholt mit

diesen Substanzen durch feine Siebe durchreibt. Sehr unangenehm erweisen sich die Pikrate in dieser Hinsicht, falls man sie in sehr fein zertheiltem Zustande benutzen muss, und um eine farblose Verbrennung der Pikrate, namentlich des Ammoniumpikrates, zu erreichen, ist eine sehr feine Vertheilung unbedingt nothwendig. — Nach Dupré wurde eine concentrirte Lösung von pikrinsaurem Ammonium hergestellt und die heisse Lösung unter fortwährendem Umrühren auf fein zerkleinertes Eis oder Schnee ausfliessen gelassen, dann schnell abgesaugt und das Filtrat mit dem später grobkrySTALLISIRT ausfallenden pikrinsauren Ammonium zu neuer Lösung verwendet. Auf dem Filter blieb ein regelmässiges sehr feines Product. — Ausführlich wird dann das Mischen der Stoffe behandelt und schliesslich das Formen und Trocknen der Sprengstoffe. Zum Trocknen wird die Luft entweder ausserhalb des Trockenraumes erhitzt, oder die Erhitzung findet innerhalb des Trockenraumes statt, mit oder ohne Vacuum. Die erstere Art ist die sicherste, aber in Anlage und Ausführung theuer und auch nicht anwendbar bei allen gelatinirten Schiesswollpräparaten, da die schnelle Trocknung leicht eine Haut auf den Sprengstoffen bildet, die das weitere Trocknen erschwert. Das Trocknen im Vacuum ist natürlich in der Anlage sehr theuer, aber, da es das Trocknen bei niedrigerer Temperatur erlaubt, namentlich für empfindliche Sprengstoffe sehr empfehlenswerth.

Die Industrie der Sprengstoffe bespricht ausführlich R. Escales (Bayer. Ind. 1904, 68).

Neuerungen im Spreng- und Zündmittelwesen behandelte Ph. Hess in einem Vortrage auf dem Bergmannstage in Wien (Z. angew. 1904, 545). In Oesterreich sind vor mehreren Jahren Beschussversuche mit einer besonders präparirten campherhaltigen Sprenggelatine angestellt worden, welche zeigten, dass das Resultat unter sonst gleichen Versuchsbedingungen von der Dicke der beschossenen Schicht abhängig erschien. In 2 bis 4 cm dicken, zwischen Holzbrettchen eingepressten Kuchen beschossen, zeigte sich das Präparat gegen Schüsse mit dem damaligen Ordonnanzgewehr aus einer Entfernung von 25 m immun, während eine Holzkiste, die mit dem Sprengstoff unter feldmässigen Bedingungen vollbepackt war, bei welcher das Geschoss einen mehr als zehnfachen Weg als vordem in dem Explosivstoffe zurückzulegen hatte, beim ersten Schuss vollständig explodirte. Seit diesem Versuche werden die Prüfungen der Schusssicherheit von Sprengstoffen in Oesterreich jetzt so ausgeführt, dass jedesmal eine so grosse Schicht des Sprengstoffs durchschossen werden muss, als im ungünstigsten Falle von dem Geschoss durchschossen werden kann. — Die Erscheinung selbst könnte darauf zurückzuführen sein, dass das Langgeschoss des Kleingewehres in dem Schusskanale allmählich durch Bremsarbeit seine lebendige Kraft in Wärme umsetzt, welche zum grössten Theile in dem bewegten Geschosse selbst, welches ja von einem schlechten Wärmeleiter umgeben bleibt, rasch aufgespeichert wird. Erreicht das Geschoss endlich eine der Explosionstemperatur des Sprengstoffs angemessene, diese

letztere wahrscheinlich noch überschreitende Temperatur, so erfolgt Explosion. Ein Theil der Bewegungsarbeit des Geschosses wird sich aber auch in Verdichtung des vor ihm hergeschobenen Sprengstoffs, dessen hintere Schichten nicht rasch genug ausweichen können, umsetzen, wobei gleichfalls ein Theil lebendiger Kraft in Wärme übergeht. — Die Empfindlichkeit des trockenen Knallquecksilbers ist allgemein bekannt, zumal sie durch zahllose Unglücksfälle sowohl bei der Fabrikation als auch bei der Verarbeitung und Verwendung von Knallquecksilber enthaltenen Erzeugnissen längst erwiesen ist, wobei allerdings noch die grosse Empfindlichkeit von Chloraten, welche dem Fulminat beigemischt werden, sich besonders geltend macht. Wird indessen dieses äusserst gefährliche Präparat in sehr fein vertheiltem Zustande, sei es durch entsprechende Leitung der Krystallbildung bei der Fabrikation oder durch mechanische Zerkleinerung im nassen Zustande, übergeführt und zudem für den Gebrauchszweck so angeordnet, dass die starre Lagerung der Theilchen untereinander durch deren leichte gegenseitige Verschieblichkeit ersetzt wird, so verliert das Präparat zum grössten Theil seine Empfindlichkeit für mechanische Impulse und lässt sich wie ein verhältnissmässig harmloser Körper behandeln. — Ausser der leicht weichenden Aggregatanordnung, welche sich natürlich bei den Körpern flüssigen Aggregatzustandes am ausgesprochensten vorfindet und an und für sich eine höhere Unempfindlichkeit des betreffenden Mediums gegen mechanische Einwirkungen begünstigt, sind es aber auch noch andere Momente, welche den Grad der Empfindlichkeit eines Körpers wieder im entgegengesetzten Sinne beeinflussen. — Betrachtet man vorerst nur feste Körper, so findet man, dass bei diesen der krystallisirte Aggregatzustand gegenüber dem amorphen Zustande eine gewisse Immunität gegen mechanische Impulse zu bieten scheint. — Auch schon das Pulverisiren krystallisirter Explosivstoffe, wenn sonst gleiche Laborirdichte eingehalten wird, zeigt diese Wirkung. So lässt sich fein gepulverte Pikrinsäure im gepressten Zustand bei gleicher cubischer Dichte durch Sprengkapseln leichter und vollkräftiger zur Detonation bringen als krystallinische Pikrinsäure, insbesondere solche in gegossenem und erstarrtem Zustande. — Es zeigt sich hier wohl, dass die Arbeit der Auflösung der Krystallform, welche bei der Initiirung eines Explosivstoffs mit geleistet werden muss, die Stärke des zur Einleitung der Explosion nothwendigen Impulses erhöht. — Wird aber durch die Krystallisation eines Sprengstoffs zugleich durch Zusammenfrittung der Krystalle oder durch Pressung der Zusammenhang der Aggregattheilchen ein so inniger, dass die Härte des ganzen Ladungskörpers zunimmt, so kann die an und für sich höhere Unempfindlichkeit des Präparates durch die starre Form der Ladung in einzelnen Fällen doch wieder unwirksam gemacht werden und einer grossen Empfindlichkeit Platz machen. Man denke sich z. B. eine Patrone aus gegossener Pikrinsäure oder einem anderen sehr starr und hart angeordneten festen Explosivstoff. Wird ein solches System im Raume, z. B. in einem Bohrloche, allseits festgehalten und dann durch

irgend einen örtlichen Impuls, z. B. durch den Stoss eines Ladestockes an einer bestimmten Stelle getroffen, so macht sich sofort geltend, dass wegen des Nichtweichenkönnens der Theilchen in einem starren Systeme der ganze Stoss von einer oder von sehr wenigen Stellen der Ladung aufgenommen und dass dort die aus der mechanischen Stoss- oder Reibungsarbeit erwachsende Wärme auf diese wenigen Stellen concentrirt werden muss, so dass sich dort die Temperatur der Umgebung leicht bis zur Explosionstemperatur des Sprengstoffs steigern kann. Es liegt also kein Widerspruch darin, dass eine Masse bei einem gegebenen Aggregatzustande A an und für sich unter sonst gleichen Verhältnissen sich unempfindlicher als bei einem Zustande B erweise, während die aus dieser Masse A gebildeten Patronen starrer als jene aus der Masse B gebildeten sind und demnach örtliche mechanische Alterationen sich nicht so leicht auf alle Massentheilchen vertheilen können, sonach die Ansammlung der auf mechanischem Wege durch äussere Impulse (Schlag, Stoss, Reibung) entstehenden Wärme auf einzelnen Punkten der Masse in gefährlicherer Weise als bei der Masse B begünstigen. — Arbeitet man mit kleinen Proben und füllt z. B. bei Rammversuchen einmal die leichter weichende und einmal die schwerer weichende Masse in das Ambossschälchen, so vernichtet man bis zu einem gewissen Grade den Unterschied in der Ausweichbarkeit der Massen und diese differiren dann nur nach Maassgabe der übrigen ins Spiel tretenden physikalischen Momente in der vergleichenden Aeusserung ihrer Empfindlichkeit gegen den Stoss. Durch derlei Versuchsanordnungen kann also bewiesen werden, dass unter sonst gleichen Verhältnissen die gefrorenen Nitroglycerinpräparate gegen mechanische Impulse unempfindlicher sind als die nicht gefrorenen. Bei Versuchen in grösserem Maassstabe macht sich aber ein Zusammenwirken verschiedener, die Empfindlichkeit der Sprengstoffe gegen mechanische Impulse beeinflussenden Ursachen geltend und die Resultate gewinnen Unstimmigkeiten. Der Uebergangszustand zwischen den gefrorenen und den weichen Nitroglycerinpräparaten scheint nach den Versuchen Will's keine besondere Beeinflussung der Empfindlichkeit der Nitroglycerinpräparate gezeigt zu haben. Thatsache ist aber, dass alle Nitroglycerinsprengstoffe im Moment des Aufthauens mehr oder weniger stark fetten, was sich auf die Ausdehnungs- und Contractionsverhältnisse des Nitroglycerins bei der Aenderung des Aggregatzustandes zurückführen lässt. — Nach Beckerhinn steigt die Dichte des Sprengöls beim Gefrieren. Gleichwohl kann man insbesondere bei der Betrachtung einzelner Pulverkörner von nitroglycerinhaltigem rauchlosem Pulver unter der Lupe sehr deutlich beobachten, dass sich das Nitroglycerin in Krystallform aus der Lösung oder Bindung innerhalb der (gequollenen, möglicherweise in der Kälte noch stärker contrahirten) Nitrocellulose an der Oberfläche des Kornes theilweise schon ausgeschieden hat und dem Graphitüberzug, mit welchem das Korn an der Oberfläche versehen ist, unter theilweiser Wegdrängung der Graphitschuppen ein mattes, unter der Lupe sozusagen struppiges Aussehen verleiht. In dem Momente

des Aufthauens des Nitroglycerins ist nun an diesen Pulverkörnern das Austreten des Sprengöls deutlich zu beobachten. Ist nun einmal das ganze Nitroglycerin eines Kornes verflüssigt, so wird es wieder von der saugfähigen porösen Masse der gequollenen Nitrocellulose aufgesaugt, und dieser Process schreitet nach Maassgabe der Wärmeleitung des Materials von Korn zu Korn fort, so dass sich das „Schwitzen“ des Kornes bei einer grossen Pulvermenge immer nur an einzelnen solcher Körner erkennen lässt und bei passender Verpackung zu irgend welchen sicherheitlichen Bedenken keine Veranlassung gibt. Wäre dem nicht so, wären die Nitroglycerinsprengstoffe nicht äusserst schlechte Wärmeleiter, dann müsste in Folge des sehr raschen Durchthauens der Masse das Nitroglycerin aus den es aufgesaugt oder umspannt haltenden porösen, theilweise auch quellfähigen Zumischkörpern (Saugstoffen) plötzlich und massenhaft austreten und Gefahr verursachen. Zu dem schlechten Wärmeleitungsvermögen des Sprengöls tritt aber bei den Nitroglycerinsprengmitteln auch noch die ausgesprochene Eigenschaft der Ueberkältbarkeit des Sprengöls. Bei nitroglycerinhaltigen, rauchlosen Pulvern sind oft sehr strenge Kältegrade und sehr lange Expositionszeiten, so lange das Pulver ruht, nicht ausreichend zur Einleitung der Erstarrung des Nitroglycerins. Die Pulverkörner müssen zuweilen ganz besondere starke Erschütterungen erfahren, wie sie z. B. das Mengen der Pulverpartien auf Mengwerken mit Metallflächen mit sich bringt, um zu erstarren. Bei dem Uebergange der Nitroglycerinpräparate aus dem gefrorenen in den weichen Zustand wird Sprengöl frei, und es hängt von der Beschaffenheit des Saugstoffes ab, wie rasch und vollständig das Zurücksaugen des Sprengöls nach bewirktem Aufthauen wieder erfolgt. Jedenfalls gehört aber diese Erscheinung in ihrer wechselnden Form zu jenen Momenten, welche sich in präzise Versuchsanordnungen schwer zwingen lassen und daher wohl vornehmlich nach den Erfahrungen der grossen Praxis zu beurtheilen sind. — Die mechanische Empfindlichkeit der Explosivstoffe wird herabgesetzt 1. durch die Verschieblichkeit ihrer Aggregattheilchen, bedingt durch die mehr oder minder weitgehende Vertheilung des Stoffes; 2. durch die krystallisirte Form der Masse, indem bei der Einleitung der Explosion auch die Arbeit der Krystallbildung reciprok aufgewendet werden muss, um das Krystallgefüge zu zerstören; 3. bei Stoffen, welche ihren Aggregatzustand ändern, durch die Annahme des festen Zustandes, welcher die Mitaufwendung eines der Schmelzwärme äquivalenten Arbeitsaufwandes bedingt, um die Explosion einzuleiten; 4. durch Herabsetzung der Temperatur des Explosivstoffs, weil die Wärmezufuhr zu demselben um so grösser werden muss, um ihn bis zu der Explosions-temperatur zu erhitzen. — Die mechanische Empfindlichkeit der Explosivstoffe wird dagegen gesteigert: 1. durch die Starrheit ihres molecularen oder Aggregatgefüges und vornehmlich durch die Starrheit der Form der Ladekörper, deren Dichte und Härte, indem diese die lokale Concentration von mechanischen Effecten und deren Umsetzung in Wärme begünstigen; 2. durch die Gegenwart harter Fremdkörper, welche dem Explosivstoffe

zumeist accessorisch beigemischt sind und die Gelegenheit zu lokaler Percussion und Reibung steigern (z. B. Sand in der Kieselguhr des Dynamits); 3. durch jede Action, welche geeignet ist, den Sprengstoff in sehr dünner Schicht der Reibung oder dem Stosse zwischen harten Körpern auszusetzen. Hierbei können selbst Körper von sehr verschieblicher, ja sogar flüssiger Structur, also auch insbesondere flüssig ausgeschiedenes Nitroglycerin, eine relativ grosse Empfindlichkeit erlangen, indem eben ihre Verschieblichkeit durch die Art ihrer Applikation zwischen den harten Körpern aufgehoben wird. Durch die unendliche Mannigfaltigkeit der praktischen Gebrauchsfälle kommt es nun zu ausserordentlich vielen Combinationen der die Empfindlichkeit steigernden und herabsetzenden Momente eines Sprengstoffs, welche ihrem Sinne und ihrer Stärke nach schliesslich das Verhalten in einem gegebenen Falle bestimmen. Dass dann zumal ein und derselbe Stoff sich unter äusserst ähnlichen Umständen ganz verschieden verhalten kann, beruht fast immer nur auf dem Mitvorhandensein eines besonderen ausschlaggebenden Momentes. So ist z. B. flüssiges Nitroglycerin sehr empfindlich gegen Hammerschläge, dagegen relativ unempfindlich, wenn es in einer damit gefüllten Blechbüchse durch eine in die Flüssigkeit gesteckte Sprengkapsel zur Detonation gebracht werden soll. Im ersten Falle trotz der leichten Verschieblichkeit des Oels ein capillares Festhalten desselben im Momente des Hammerschlages zwischen den Flächen von Hammer und Amboss, Concentration von Rammarbeit auf einer sehr kleinen Fläche, wo sie sich unter sehr grosser Temperaturerhöhung der getroffenen Stelle in Wärme umsetzt. Im zweiten Falle Zertheilung des ausserordentlich starken Initialdruckes der explodirenden Sprengkapsel auf die ganze explosive Flüssigkeit in der Blechbüchse. Die Büchse wird zerschmettert, der grösste Theil des Sprengöls zerstäubt, ein sehr geringer Theil wird zur Explosion gebracht. — Aus den zahlreichen Versuchen, welche mit gefrorenen Nitroglycerinpräparaten bis in die neueste Zeit gemacht worden sind, muss man den Eindruck gewinnen, dass zwar viele physikalische Ursachen dahin wirken, derartige Stoffe in gefrorenem Zustande eines Theiles ihrer Empfindlichkeit gegen mechanische Einwirkungen zu entkleiden, dass dagegen die Starrheit der Ladungskörper dann Verhältnisse schafft, welche die Concentrationen solcher Einwirkungen auf sehr beschränkte Partien des Explosivstoffs begünstigen und somit eine örtlich begrenzte Wärmeanspeicherung und hierdurch die Einleitung von Explosionen veranlassen. — Im Sinne der Gebrauchsbedingungen und nach den Erfahrungen der grossen Praxis sind demnach gefrorene Dynamite und Sprenggelatinen aller Art entschieden gefährlicher als die weichen Präparate. — Auf der Pulverfabrik in Blumenau sind Versuche über die Herstellung, die Eigenschaften und die Verwendbarkeit der unter Beimischung von Leichtmetallen, speciell des Aluminiums erzielbaren Explosivstoffe angestellt worden. Aus den Versuchen lässt sich im Allgemeinen folgern, dass durch Verwendung von Leichtmetallen in dem Bestand verschiedener Explosivstoffe im Sinne

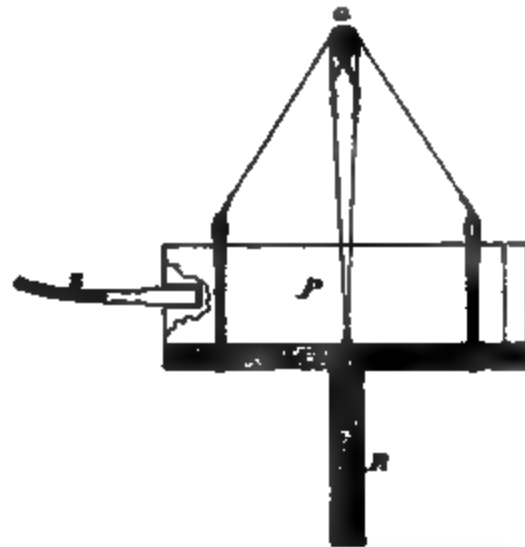
der Deissler'schen Typen in den meisten Fällen eine Steigerung der durch die üblichen Methoden nachweislichen Sprengwirkungen durch das Metallpulver erzielbar ist. Diese Steigerung hängt sehr von der Reinheit des angewendeten Aluminiums, sowie von dem Feinheitsgrade desselben ab, auch ist die mikroskopische Structur des fein vertheilten Metalls für die Vollkommenheit seiner Wirkung beim Explosionsacte nicht ohne Bedeutung, schon weil durch dieselbe die Innigkeit der möglichen Einmischung des Metalls zu den übrigen Bestandtheilen des Explosivstoffs, sowie die Resistenz des ganzen Bestandes gegen die Entmischung in Folge mechanischer Einwirkungen (Transporterschütterungen) mitbedingt wird. — Wie bei allen aus Gemengen bestehenden Sprengstoffen, so erscheint auch bei den der Thermitklasse angehörenden Präparaten der Grad des erreichbaren Erfolges von der Innigkeit der Abmischung der Bestandtheile wesentlich beeinflusst. — Bei denjenigen Präparaten aber, welche Gemengtheile von gegen Aluminium hoher Reactionsfähigkeit enthalten, entsteht die Nothwendigkeit, die Innigkeit der Mischung nicht zu weit zu treiben, die Bestandtheile einander nicht allzu sehr berühren zu lassen, weil sonst wegen vorzeitiger, allmählicher und unter Umständen accumulirbarer Steigerung der Reaction der Bestandtheile untereinander die Haltbarkeit des Sprengstoffs beeinträchtigt werden kann. — Insbesondere tritt diese Nothwendigkeit bei den Pulvern mit hygroskopischen Salpeterarten ein, bei welchen alle Hilfsmittel aufgeboden werden müssen, um bei der Erzeugung und dem Transporte, sowie bei der Lagerung die Feuchtigkeit von dem Präparate fern zu halten. — Innige Gemenge des feinpulverigen Metalls mit den übrigen Pulverbestandtheilen dürfen aus den gleichen Gründen nicht ohne Weiteres gepresst und gekörnt werden, weil durch die mit dem Drucke wachsende gegenseitige Annäherung der Oberflächentheilchen die vorzeitige chemische Reaction gefördert würde. — Die Explosionswirkung der Thermitpulver bedarf zu ihrer Auslösung insbesondere bei schwarzpulverartigen Gemengen eines verhältnissmässig kräftigen Initialimpulses, was an die schwierige Zündung der Thermitmischungen im Allgemeinen durch besonders reactionsfähige Zündpillen erinnert. Aus dem gleichen Grunde ist auch die Fortpflanzung der Explosion in längeren Ladungssträngen solcher Sprengpräparate zuweilen erschwert. Die Zündung der Thermitpulver unter Vermeidung der brisanten Initiirungsmittel, insbesondere der Sprengkapseln, hat nach den Versuchen noch keine befriedigenden Resultate ergeben. Die Wirkungsweise der Thermitpulver stellt sich im Allgemeinen als eine durch die hohe Temperatur des mitverbrennenden Aluminiums gesteigerte Gasvolumenentwicklung dar, welche sich zugleich etwas langsamer, daher in propulsiverer schiebender Weise als bei den analogen, aber metallfreien Sprengstoffen vollzieht. — Bei den sogen. Sicherheitssprengstoffen auf Grundlage des Ammonsalpeters scheint die Beimengung der Metalle eine Herabsetzung ihrer grossen Unempfindlichkeit gegenüber mechanischen Impulsen hervorzubringen, so dass deren Stossempfindlichkeit bei Ramm-

versuchen beinahe jener des Schwarzpulvers gleich gefunden wurde. Ein ähnliches Verhalten ist auch bei den übrigen Thermit Sprengstoffen anzunehmen, weil die Interpolation der immerhin harten Metalltheilchen in den Bestand von Explosivstoffen auf deren Empfindlichkeit kaum anders als steigernd einwirken kann. Die Haltbarkeit der Thermit Sprengstoffe ist wegen der Gegenwart der Leichtmetalle in ihrem Bestande gleichfalls an Bedingungen geknüpft, welche sich in vielen Fällen als eine Verschärfung jener Haltbarkeitskautele darstellen, welche eine Lagerung analoger metallfreier Sprengstoffe nöthig macht. Es wird viel technische und wirtschaftliche Regsamkeit aufzubieten sein, um diesen neuen Präparaten zu grösserem Erfolge zu verhelfen. — Auf dem Gebiete der Prüfung von Explosivstoffen hinsichtlich ihrer Sprengwirkung haben die Referate und Beschlussfassungen auf dem V. internationalen Congress für angewandte Chemie, Berlin 1903, dahingeführt, sich für eine einheitliche Durchführungsform der unter dem Namen der Tranzl'schen Probe bekannten Sprengprobe mit Bleiblöcken auszusprechen. — Bei Vergleichung verschiedenartiger Sprengstoffe und als eine erste Prognose hinsichtlich der Bewährung eines Sprengstoffes in der Praxis, welche erst durch Sprengversuche im Grossen ihre Bewährung im Hinblick auf die jeweils zu bewältigenden Medien finden muss, wird die Tranzl'sche Probe gleichwohl noch lange ihren Platz behaupten. — Wo es sich aber um die Prüfung der gleichen Qualität der Lieferung eines und desselben Sprengstoffes handelt, können ganz unbedenklich auch leichter und gleichförmiger auszuführende Schlagproben, wie z. B. die bekannte Probe der Stauchung von Bleicylindern, in Anwendung kommen, welche mit dem freiliegenden Präparate durchgeführt werden und gleichwohl gestatten, sowohl die brisante, als auch die propulsive Wirkung eines gegebenen Präparates durch die Vergleichung der Deformationen des zur Probe verwendeten metallischen Objectes in geringer und grösserer Entfernung von dem Explosionsherde zu beurtheilen. — In Oesterreich ist durch das königlich-kaiserliche Technische Militärcomité auf Vorschlag des Hauptmanns Esop eine Schlagprobe für freiliegend detonirte Sprengstoffe ausgearbeitet, welche sich auch als Uebernahmsprobe für brisante, durch Sprengkapseln initiirbare Sprengstoffe aller Art mit Nutzen verwenden lässt. Die Probe beruht auf der Explosion grösserer parallelepipedischer Ladungen, welche mit ihrer Längsachse quer über einer an Drähtchen aufgehängten Stahlblechrippe von bestimmter Dimension in bestimmter Entfernung angebracht werden. Der Stoss der Explosion wird nicht unmittelbar auf die zur Messung bestimmte Blechrippe übertragen, sondern durch Vermittelung einer zweiten, der Sprengladung als Aufleger dienenden Metallplatte von bestimmter Stärke, welche auf der Stehrippe unmittelbar quer aufliegt. Die Sprengwirkung macht sich zum Theil durch Zerschmetterung oder Deformation der horizontalen Auflageplatte (Schutzplatte), vornehmlich aber durch eine sehr genau geformte, gut messbare Kerbe an der Oberkante der aufgehängten Stehrippe geltend, zu welcher auch noch

eine Durchbiegung dieser Rippe in ihrer Hauptebene hinzutritt, die im Verein mit der genannten Kerbe sowohl die locale (brisante) Wirkung der Explosion als auch deren weiterhin fortgepflanzten (propulsiven) Effect durch Messung festzustellen gestattet. Fig. 149 u. 150 veranschaulichen die Gesamtanordnung des Apparates, sowie das Aussehen einer Messplatte (Stehrippe) vor und nach der Explosion. Wird diese Platte

Fig. 149.

Fig. 150.



aus einem technisch allgemein scharf charakterisirten Metall, z. B. Bessemerstahl Nr. 6, von möglicher Zähigkeit und Plasticität genommen und die eine Plattenfläche parallel der der Sprengladung nächstliegenden Oberkante der Platte systematisch rastrirt, so genügt nach der Explosion die Messung der Pfeilhöhe der an der Oberkante entstandenen bogenförmigen Kerbe, sowie allenfalls der nächstliegenden Rasterlinien zur Messung der Stärke und Eigenart der Explosion.

Zur Kenntniss der Nitrocellulose. Nach C. Haenussermann (Ber. deutsch. 1904, 1624) bildet sich beim Kochen von Nitrocellulose mit Alkali die oximartige Verbindung eines Aldehyds oder eines Ketons.

Die allmähliche Zersetzung von Nitrocellulose untersuchte A. Mittasch (Z. angew. 1904, 929) in einem Apparat zur Aufzeichnung der Gasentwicklung. Darnach beginnt bei 130 bis 150° die Abspaltung der Gase mit einer geringen Geschwindigkeit, worauf dann allmählich eine Steigerung der Zersetzungsgeschwindigkeit und gegen Ende der Reaction eine ziemlich plötzliche Abnahme derselben eintritt. Der Reactionsverlauf der langsamen, unter Hinterlassung eines schwärzlichen kohlehaltigen Rückstandes erfolgenden Zersetzung der Nitrocellulose bei höherer Temperatur zeigt den Charakter eines durch die Reactionproducte katalytisch beschleunigten Vorganges. Die chemische Natur und die sonstige Beschaffenheit der angewandten Verdünnungsmittel, wie auch der Verdünnungsgrad sind von Einfluss auf Geschwindigkeit und „Form“ der Zersetzung. — Unter den angewandten Zusätzen wirken solche von ausgesprochen basischer Natur verzögernd, während eine An-

zahl anderer Stoffe eine mehr oder weniger beträchtliche Beschleunigung der Zersetzung hervorrufen.

Die Stabilität von Nitrocellulose untersuchten E. Bergmann und A. Junk (Z. angew. 1904, 985 und 1018). Vergleichende Untersuchung von Schiesswollen und Collodiumwollen verschiedener Fabriken ergab:

Bezeichnung der Wollen	Zusammensetzung			Stickoxydabspaltung bei 132°		Verpuffungs- temperatur
	Stickstoff- gehalt	Kalk- gehalt	Löslich- keit in Aether- Alkohol	Mittelwerthe nach		
				1 Std.	2 Std.	
	Proc.	Proc.	Proc.	cc	cc	
I. Schiesswollen.						
A 1	12,70	0,47	21,9	0,9	2,6	180,0° bis 181,0°
B 1	13,10	—	7,2	1,5	5,0	182,5°
C 1	12,90	0,62	7,2	0,7	1,7	181,0°
D 1	12,60	—	20,7	11,8	—	174,0° bis 177,0°
E 1	13,07	0,50	10,3	2,6	3,7	183,0° bis 183,5°
II. Collodiumwollen.						
A 2	12,00	0,40	90,5	1,0	2,4	182,5°
B 2	11,90	—	96,5	0,8	1,4	182,5°
C 2	12,00	—	99,0	0,8	1,8	182,0° bis 183,0°
D 2 Nitro- cellulose mittlerer Löslichk.	12,40	—	47,5	0,7	1,7	184,0° bis 184,5°
E 2	12,30	0,24	98,5	0,8	1,6	182,0° bis 182,5°

Von den aufgeführten Nitrocellulosen müssen die Proben B₁, D₁ und E₁ als nicht genügend stabil bezeichnet werden, da 1 g nach zweistündigem Erhitzen mehr als 2,5 cc Stickoxyd abspaltet. A₁ und A₂ würden an der Grenze liegen. — An eine gute Schiesswolle wird bei der Prüfung mittels der Stickoxydabspaltung die Anforderung gestellt, dass sie bei zweistündigem Erhitzen nicht mehr als 2,5 cc Stickoxyd für 1 g abspaltet. Es bedarf des Nachweises, dass eine solche Nitrocellulose durch weitere Reinigung keine wesentliche Verbesserung mehr erfährt, sich also nach Will im Grenzzustande befindet und das Minimum der Abspaltung zeigt. Es wurden nun von Proben verschiedener Nitrocellulosen aus den einzelnen Fabrikationsstadien Untersuchungen ausgeführt, deren Ergebnisse über das Fortschreiten der Stabilität mit der Anzahl der Wäschen Aufschluss geben. Aus der

folgenden Zusammenstellung ist ersichtlich, dass bei gemahlenen Schiesswollen, welche in ungeschnittenem Zustande bereits eine grössere Anzahl von Wasserwäschen (bei Siedetemperatur) erhalten hatten, der höchste Stabilitätsgrad schon durch wenige heisse Holländerwäschen erreicht wird. Weitere heisse Wäschen erhöhen die Stabilität nicht mehr wesentlich. Dieses verdient besondere Beachtung, als dadurch zahlenmässig nachgewiesen worden ist, welchen ausserordentlich günstigen Einfluss das auf Vorschlag von Abel eingeführte Mahlen der Nitrocellulose in dem Reinigungsprocess hat. Bei der untersuchten Collodiumwolle wurde der höchste Grad der Beständigkeit noch früher (direct nach dem Mahlen) erreicht, was mit der bekannten Thatsache übereinstimmt, dass Collodiumwollen leichter stabil zu waschen sind als Schiesswollen. Bemerkenswerth ist ausserdem, dass die Zahlen für die abgespaltenen Stickoxyde bei den Collodiumwollen niedriger liegen als bei den Schiesswollen. Die Versuche zeigen danach, dass eine Schiesswolle, welche nicht mehr als 2,5 cc Stickoxyd (Collodiumwolle 2 cc) für 1 g bei zweistündigem Erhitzen

Untersuchung von Schiess- und Collodiumwolle aus verschiedenen Stadien des Waschprocesses.

Fabrikations- stadium	Collodium- wolle		Schiesswolle A		Schiesswolle B	
	cc Stickoxyd nach				cc Stickoxyd nach 2 Std.	
	1 Std. (Mittelwerthe aus 4 Bestim- mungen)	2 Std. (Mittelwerthe aus 4 Bestim- mungen)	1 Std. (Mittelwerthe aus 4 Bestimmungen)	2 Std. (Mittelwerthe aus 4 Bestimmungen)	Fabrikations- stadium	(Mittelw. aus 4 Be- stimmgn.)
Halb fertig gemahlen	—	—	6,1	Verträgt kein zwei- stündiges Erhitzen	Vor dem Mahlen	Verträgt kein zwei- stündiges Erhitzen
Nach dem Mahlen	0,8	1,7	1,5	2,8	Nach dem Mahlen	2,6
Nach der Soda- wäsche, Soda ausgewaschen	0,8	1,7	1,1	2,8	Nach der zweiten heissen Hollän- derwäsche	2,2
Nach fünf weite- ren heissen Holländer- wäschen	0,7	1,7	0,9	2,2	Nach der vierten heissen Hollän- derwäsche	2,2
Nach zehn heissen Holländer- wäschen	0,6	1,6	0,8	1,9	Nach der sechsten heissen Hollän- derwäsche	2,3
Nach fünfzehn heissen Holländer- wäschen	0,7	1,5	0,8	2,4	Nach der achten heissen Hollän- derwäsche	2,3

abspaltet, durch weitere heisse Wasserwäschen keine wesentliche Verbesserung mehr erfährt, also den höchsten Grad der Beständigkeit aufweist. Zahlreiche im Betriebe laufend ausgeführte Untersuchungen haben diese Versuchsergebnisse bestätigt. Auch durch andere Mittel (z. B. Extraction mit Alkohol) wird eine wesentliche Verbesserung des durch heisse Wasserwäschen gereinigten Products nicht mehr erzielt.

Einfluss eines verschieden hohen Feuchtigkeitsgehaltes der Nitrocellulose auf das Ergebniss der Stickoxydabspaltungsmethode.

Art der Nitrocellulose	Feuchtigkeitsgehalt Proc.	Stickoxydabspaltung in cc nach 2 Std.	Auftreten rother Dämpfe nach
Schiesswolle A	0,31	2,3	1 Std. 30 Min.
	0,76	2,4	1 Std. 30 Min.
	1,37	2,6	1 Std. 30 Min. schwächer
	1,97	2,6	Nicht beobachtet
	3,4	über 50	1 Std. 30 Min.
Schiesswolle B	0,3	3,8	55 Min.
	0,9	5,0	1 Std.
	1,6	5,9	1 Std.
	3,1	32,2	1 Std.

Das aus der Schiesswolle verdampfende Wasser verflüssigte sich grösstentheils in dem oberen, kälteren Theile der Erhitzungsröhren und gab bei einem Feuchtigkeitsgehalt von etwa 3 Proc. zur Bildung von Tropfen Veranlassung, welche zuweilen auf die erhitzte Schiesswolle fielen und eine starke locale Zersetzung derselben bewirkten. Bei weniger stabilen Wollen traten unter solchen Bedingungen wiederholt Explosionen auf. Unter diesen Bedingungen wirkt also Wasserdampf zersetzungsbeschleunigend. Aus diesem Grunde ist es erforderlich, gut getrocknete Nitrocellulosen (mit nicht über 1 Proc. Wasser) zur Untersuchung zu verwenden. — Soda, welche bei der Herstellung von Schiesswolle bei den Holländer-Wäschen vielfach Verwendung findet, wirkt in verschiedener Weise auf die Nitrocellulose bei höheren Temperaturen ein, wie folgende Zusammenstellung zeigt: siehe Tabelle S. 361.

Bei einer schlechten Schiesswolle, welche viel Stickoxyd beim Erhitzen abspaltet, wirkt ein Zusatz von Soda verzögernd auf die Zersetzung der Nitrocellulose ein. Die Soda bindet die beim Erhitzen in grösserer Menge sich abspaltenden Stickstoffsäuren, wodurch deren zersetzungsbeschleunigende Wirkung aufgehoben wird. Bei einer guten

Art und Menge des Sodazusatzes	A. Schiesswolle von genügender Stabilität Stickoxyd in cc nach 2 Std. (Mittel)	B. Schiesswolle von nicht völlig genügender Stabilität Stickoxyd in cc nach 2 Std. (Mittel)	C. Schiesswolle von schlechter Beschaffenheit Stickoxyd in cc nach 2 Std. (Mittel)
Ohne Zusatz	2,5	4,2	23,9
5 Proc. wasserfreie Soda der trockenen Schiess- wolle zugemischt	2,5	2,9	13,3
10 Proc. wasserfreie Soda der trockenen Schiess- wolle zugemischt	2,5	2,8	7,1
5 Proc. krystallisirte Soda mit 10 Proc. H ₂ O der trockenen Schiess- wolle zugemischt	2,5	2,9	7,0
10 Proc. krystallisirte Soda mit 10 Proc. H ₂ O der trockenen Schiess- wolle zugemischt	5,2	5,6	7,1
5 Proc. Soda in Wasser gelöst der Schiesswolle zugemischt. Schiesswolle getrocknet	16,8	18,7	18,2

oder einer nahezu stabilen Schiesswolle tritt die zersetzungsverzögernde Wirkung der Soda nicht oder wenig in die Erscheinung. Es wurde sogar eine geringe Beschleunigung der Zersetzung beobachtet, wenn diesen Schiesswollen grössere Mengen (10 Proc.) krystallisirter Soda zugesetzt wurden. Es kann nur angenommen werden, dass in diesen Fällen die Soda bei Gegenwart von Wasser verseifend auf die Nitrocellulose gewirkt hat. Wurde der Sodazusatz in der Weise gegeben, dass Nitrocellulosen mit wässriger Natriumcarbonatlösung übergossen und das Wasser bei mässiger Wärme verdunstet wurde, so wurden erheblich höhere Zahlen erhalten. — Der Einfluss des kohlensauren Kalks wurde in der Weise geprüft, dass zu einer guten Collodium- und Schiesswolle und einer nicht genügend stabilen Schiesswolle im trockenen Zustande kohlensaurer Kalk mechanisch zugemischt und diese Proben im Vergleich mit den entsprechenden Nitrocellulosen ohne Kalk untersucht wurden. Es ergab sich, dass durch den Zusatz von kohlensaurem Kalk, wenigstens bei nicht genügend stabilen Schiesswollen die Menge der abgespaltenen Stickoxyde etwas herabgesetzt wird. Kohlensaurer Kalk wirkt mithin nur wenig zersetzungsverzögernd. — Durch Quecksilberchlorid wird das Ergebniss der Untersuchung gleichfalls nur

wenig beeinflusst. — Vor der Weiterverarbeitung von Schiesswolle zu Pulver erfährt dieselbe häufig eine Behandlung mit Alkohol. Soll z. B. die Schiesswolle mit Aether-Alkohol gelatinirt und das Trocknen vermieden werden, so wird durch die nasse Schiesswolle so lange Alkohol hindurchgepresst, bis das Wasser verdrängt worden ist. Bei Anwendung dieses Verfahrens zeigte sich, dass Nitrocellulosen, welche mit der Stickoxydabspaltungsmethode geprüft, relativ viel Stickoxyd abspalteten, nach einer solchen Behandlung mit Alkohol erheblich niedrigere Werthe ergaben. Eine neu angefertigte, noch unbeständige Schiesswolle, welche bei einstündigem Erhitzen auf 312° 11,7 cc Stickoxyd abspaltete, gab nach sechsstündiger Behandlung (Extraction) mit heissem Alkohol, nachdem die Wolle zur Beseitigung des Alkohols mit kaltem Wasser ausgewaschen und dann getrocknet worden war, weniger als 2 cc Stickoxyd bei zweistündigem Erhitzen. Eine ältere, gelagerte Schiesswolle, welche sehr unstabil war und bei halbstündigem Erhitzen auf 132° 7,8 cc Stickoxyd abspaltete, gab, nachdem sie 2 Stunden mit Alkohol ausgewaschen und in der erwähnten Weise weiter behandelt worden war, nur noch 1,9 cc Stickoxyd. Derselbe Werth wurde erhalten, nachdem die Nitrocellulose eine halbe Stunde mit heissem Alkohol extrahirt worden war.

Zur Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes in Nitroglycerinsprengstoffen erwärmt A. Marshall (J. Chemical 23, 154) die Probe in einer Aluminiumschale mit Glaskegel.

Bestimmung von Knallquecksilber. Zersetzt man nach H. W. Brownson (Chem. N. 89, 303) Knallquecksilber mit überschüssiger Natriumthiosulfatlösung, so erhält man eine alkalische Lösung, in welcher sich durch Titration des Alkalis mit $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure das Knallquecksilber leicht bestimmen lässt.

Dinitroglycerin hat nach Micolajczak (Glf. 1904, 629) Vorzüge vor Trinitroglycerin. Das Dinitroglycerin ($C_3H_5(O.NO_2)_2.OH$) soll bedeutend stabiler sein als das Trinitroglycerin, es soll gegen Stoss und Schlag sowie gegen Wärme unempfindlicher sein und beim Abbrennen überhaupt nicht detoniren. Auch die Herstellung dieses Sprengmittels soll ungefährlicher wie die des Sprengöls sein. Ein Zusatz von Dinitroglycerin zu Sprengöl enthaltenden Sprengstoffen soll die Gefrier-temperatur derselben bedeutend herabsetzen, so dass ein Gemisch von 60 Proc. Dinitroglycerin und 40 Proc. Trinitroglycerin selbst bei anhaltendem und starkem Frost nicht erstarrt. Auch als Gelatinierungsmittel für Nitrocellulose, Nitrostärke u. s. w. soll es sich ebenso gut eignen wie das Sprengöl. Beispiele von Sprengstoffmischungen: 1. 61 Proc. Dinitroglycerin, 1,8 Proc. Collodiumwolle, 30 Proc. Kalisalpeter, 7,2 Proc. Holzmehl. — 2. 38,4 Proc. Dinitroglycerin, 25,6 Proc. Trinitroglycerin, 1,7 Proc. Collodiumwolle, 27 Proc. Natronsalpeter, 7,3 Proc. Holzmehl. — 3. 20 Proc. Dinitroglycerin, 80 Proc. Nitrostärke. (Luxemburger Pat.) — G. Schreiber (Bergbau 17 Nr. 45) lobt diese Sprengstoffe.

Die Sprengstoffe von De Lattre (Belg. Pat. 175 933) bestehen aus Nitrotoluol oder Chloronitrotoluol in Mischung mit Alkalinitraten oder Alkalierdnitraten und Kohle. Sie sollen glatt mit Hütchen Nr. 3 (0,54 g Knallquecksilber) detoniren. Z. B.: Trinitrotoluol 27,5 Proc., Natronsalpeter 68 Proc., Kohle 4,5 Proc. — Andere fremde Sprengstoffpatente vgl. Z. angew. 1904, 1491 u. 1694.

Zünder für Sprengstoffe von H. J. Richard (D. R. P. Nr. 148471), F. Schröder (D. R. P. Nr. 149 890), J. v. d. Bosch (D. R. P. Nr. 150462).

Sicherheitszündkapsel für Frictionszündung von E. Koch (D. R. P. Nr. 146615) besitzt ein Reibungsröhrchen *b* (Fig. 151), das Führungswulste *e* trägt, wobei auch das Röhrchen *b* zwecks Aufnahme der Unterkante des Hütchens *d* umgebördelt sein kann, zum Zweck, den Zündgasen freien Abzug zu gewähren und ein Herausschlagen der Zündflamme zu verhindern.

Knallgas-Sprengpatrone von M. Böhm (D. R. P. Nr. 149281).

Rostschutzmittel für Gewehrläufe. Nach G. Greiss (D. R. P. Nr. 156441) werden Glycerin und Vasogen (ein Mineralöl, vermischt mit oleïnsaurem Ammoniak) zu einer Creme verarbeitet. Dann wird kohlensaures Ammonium zugesetzt und das Ganze so lange verrieben, bis alles gleichmässig gemengt ist und das Ammoniumcarbonat zwischen den Fingerspitzen nicht mehr als Sand zu fühlen ist. Man arbeitet dabei mit folgenden Mengenverhältnissen: 25 Proc. Glycerin, 50 Proc. Vasogen und 25 Proc. kohlensaures Ammonium. — Die rauchlos, d. h. mit Nitropulver beschossenen Läufe werden nach dem Schuss mit einem Bürstenwischer durchgerieben, der vorher mit dem Schutzfett bestrichen wird.

Die Zündung von Schlagwettern durch Sprengstoffe bespricht C. E. Bichel (Glf. 1904, 1040). Die am langsamsten detonirenden Sprengstoffe haben eine Fortpflanzungsgeschwindigkeit von etwa 2 km, die schnellsten erreichen 8 km. Die Grenzwerte der Flammenlängen für die sichersten und unsichersten Sprengstoffe (Kohlen-carbonit und Sprenggelatine) liegen zwischen 0,40 und 2,24 m, die der

Flammendauer $\frac{0,28}{1000}$ Sec. und $\frac{10}{1000}$ Sec.; Sicherheit und Unsicherheit

steht also im Verhältniss wie 1:35. Aus dem Wärmewerth des explodirenden Sprengstoffs berechnet sich als niedrigste Temperatur bei Kohlen-carbonit 1561°, als höchste bei Sprenggelatine 3216°. Ein directer Vergleich der Kraftäusserungen, gemessen durch die Bleiblockausbauchungen, ist nicht möglich, weil die verschiedenen Detonationsgeschwindigkeiten die Ausbauchungen sehr zu Ungunsten der Werthung minder brisanter Sprengstoffe verschieben. Vergleicht man die Detonationsgeschwindigkeiten mit der Flammendauer und setzt die erstere



gleich 1, so ergibt sich bei dem Kohlencarbonit, einem der sichersten Sprengstoffe, das Verhältniss 1 : 8,7, bei der Sprenggelatine, einem der unsichersten im Bergbau gebräuchlichen Sprengstoffe 1 : 883. Dieses Verhältniss von Detonationszeit zur Flammendauer wird „Nachflamverhältniss“ genannt, wegen der grossen Nachflamme der unsicheren und der kleinen Nachflamme der sicheren Sprengstoffe. In der Grösse der Nachflamme liegt das sicherste Kriterium für die Schlagwetterzündung. Die Grösse der Nachflamme steht in Beziehung zur Grösse des Druckes; je langsamer die Umsetzung, je niedriger die Explosionstemperatur, je schneller die Condensation der Schwaden, kurz je geringer der Druck der Sprengstoffe, desto schlagwettersicherer sind sie. Die grosse Schlagwetter-sicherheit der Ammonsalpetersprengstoffe scheint auf den grossen Gehalt der Schwaden an condensirbarem Wasserdampf zurückzuführen zu sein.

Versuche und Verbesserungen beim Bergwerksbetriebe in Preussen während des Jahres 1903. (Z. Bergh. 1904, 272.) Ueber Versuche mit neuen Sprengstoffen und Zündern wird Folgendes berichtet. Versuche, die mit einem neuen Chloratssprengpulver, Glückaufsprengpulver angestellt wurden, haben im Allgemeinen keine günstigen Resultate ergeben. Der wesentliche Uebelstand des neuen Pulvers besteht darin, dass dasselbe specifisch erheblich leichter ist als Dynamit. Die Folge davon ist, dass zur Erzielung gleicher Sprengwirkungen wie mit Dynamit ein entsprechend grösseres Volumen des Chloratssprengstoffs erforderlich ist, d. h. die Patroné wird dem geringern specifischen Gewicht entsprechend länger als die Dynamitpatrone, und in Folge dessen muss den Bohrlöchern ein grösserer Durchmesser gegeben werden, was aber einen grösseren Aufwand an Zeit und Kosten erfordert, der in keinem Verhältniss zu den erzielten Vortheilen steht. — In dem Bestreben, einen Ersatzsprengstoff für das in reinen Gesteinsarbeiten noch gebrauchte Gelatinedynamit einzuführen, wurden Versuche mit einem von der Sprengstoff-A.-G. Carbonit eingeführten Sicherheitssprengstoff dem Gelatinecarbonit, gemacht. Dieser Sicherheitssprengstoff hat vor dem Gelatinedynamit den Vorzug hoher Wettersicherheit und erwies sich noch mit 400 bis 500 g sicher, so dass ein 8proc. Schlagwettergemisch bei Vorhandensein von Kohlenstaub nicht zur Explosion gebracht wurde. Vergleichsversuche, die mit Gelatinedynamit und Gelatinecarbonit angestellt wurden, ergaben in sehr festem Conglomerat, dass das Gelatinecarbonit in seiner Wirkung nur sehr wenig hinter dem Gelatinedynamit zurücksteht.

Die Frictionszündmaschine in schlagwetterführenden Gruben bespricht G. v. Lauer (Oesterr. Bergh. 1904, 664).

Sprengarbeiten und Unfallstatistik. W. Denker (Glf. 1904, 785 u. 853) behandelt die vergleichsweise Gefährlichkeit der verschiedenen Sprengstoffe und die Art und Ursache der Unfälle im Einzelnen und macht Vorschläge zum weiteren Ausbau der Unfallstatistik, bei welchen er empfiehlt, Fragebogen einzuführen, die bei einem Unfälle über nachstehende Punkte Aufschluss geben sollen :

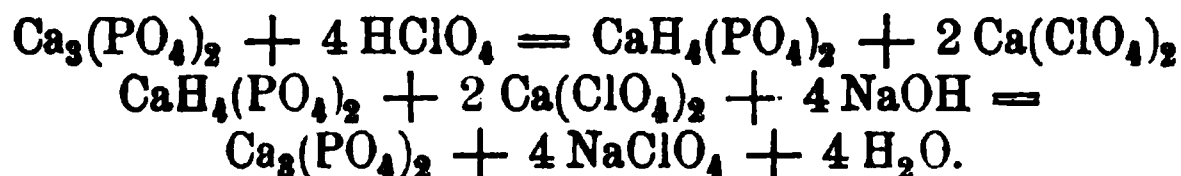
1. Datum des Unfallereignisses (Wochentag und Stunde).
2. Zahl und Art der persönlichen Verletzungen, event. auch des Sachschadens.
3. Art des Sprengstoffs. Angabe des Fabrikanten.
4. Stärke des Sprengsatzes.
5. Ursache bez. Hergang des Unfalls, kurz klassifiziert in eine der folgenden Abtheilungen: a) Transport. b) Behandlung vor dem Laden. c) Aufthauen von Dynamiten. d) Laden und Besetzen, und zwar im Einzelnen: Funken, glimmende Feuerreste, Gebrauch von eisernem Gezäh, Gebrauch von Kupfer-, Messing- und Holzgezäh, auf sonstige Weise. e) Frühzündungen, und zwar im Einzelnen: bei Verwendung von Halm und Schwefel, bei Verwendung von Zündschnur, bei Verwendung von elektrischer Zündung, auf sonstige Weise. f) Spätzündung, und zwar: bei Verwendung von Zündschnur, bei Verwendung elektrischer Zündung (genaue Angabe ob Spalt-, Glüh- oder Spaltglühzündung oder Zeitzündung). g) Beseitigung von Versagern (Angabe des Verfahrens). h) Gewaltsame Berührung nicht explodirter Sprengstoffreste im Gestein (Geröll oder Felsen? Bohrlochpfeifen?).

Phosphate, künstliche Düngemittel.

Verfahren zur Herstellung eines Düngemittels aus Mineralphosphaten, wie Apatit o. dgl., von W. Palmaer (D. R. P. Nr. 146060) ist dadurch gekennzeichnet, dass das Mineralphosphat in einer wässerigen Lösung von Alkalichloraten bez. -perchloraten mit oder ohne Diaphragma an der Anode der Elektrolyse unterworfen wird. In einem Behälter *B* (Fig. 152), welcher aus Holz hergestellt werden kann, wird der Elektrolyt *E* eingefüllt und Kathoden *K* aus Eisen o. dgl. eingesetzt. In den Behälter *B* wird ein zweiter Behälter *C* eingesetzt, welcher aus Holz sein kann. Der Boden desselben ist mit zahlreichen Löchern versehen, während dies bei den Seitenwänden nicht der Fall ist. Ausserdem ist der Boden im Innern von einem porösen Diaphragma *D* bedeckt, welches aus Baat, Asbesttuch u. s. w. sein kann. In den Behälter *C* wird das Mineralphosphat *P* eingeführt und werden Anoden *A* aus Kohle, Platin, Bleisuperoxyd o. dgl. eingesetzt. — Wird beispielsweise als Elektrolyt Natriumchlorat oder Natriumperchlorat in einer 10proc. Lösung angewendet, so bildet sich, wenn der Strom durch das Bad geschickt wird, an den Anoden *A* freie Chlorsäure oder Ueberchlorsäure, die das Mineralphosphat löst. Die so erhaltene kalk- und phosphorsäurehaltige Lösung ist specifisch schwerer als die ursprüngliche Flüssigkeit und strömt in Folge dessen durch das Diaphragma *D* und die Löcher von *C*, wie die Pfeile andeuten. Um die Kathoden *K* herum bildet sich in diesem Falle Natronlauge; sobald die ausströmende saure Anoden-

Fig. 152.

lösung auf die Natronlauge trifft, wird dreibasisch phosphorsaurer Kalk als ein flockiger Niederschlag *F*, welcher sich am Boden des Gefässes ansammelt, ausgeschieden. Der Elektrolyt wird regeneriert. Die Umsetzungen werden bei Annahme von Natriumperchlorat als Elektrolyt durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt:



Eine besondere Anordnung, um frischen Elektrolyt dem Anodenraum zuzuführen, ist nicht erforderlich, da derselbe gleichzeitig mit dem Ausströmen der Phosphatlösung durch das poröse Diaphragma eindringt. (Wirthschaftlich wird das Verfahren wohl nicht werden.)

G a s s a p h o s p h a t von Algier wird nach F a n g e r (Chem. Ind. 1904, 396) mit einer durchschnittlichen Zusammensetzung von

3,60	Proc.	Wasser,
0,66	„	Eisenoxyd,
0,94	„	Thonerde,
59,77	„	dreibasisch phosphorsauren Kalk

geliefert. Die Aufschlüsse mit 50° Säure verliefen gut, das fertige Super aber war und blieb klamm, auch nach mehrmonatlichem Lagern war es nicht als gut und versendbar zu bezeichnen, besonders machten sich Pillen, Runzeln in störender Weise bemerkbar. Ein Zurückgehen an löslicher Phosphorsäure wurde nicht beobachtet. Das Lager zeigte 15,4 Proc. Gesammtphosphorsäure und 14,2 Proc. lösliche Phosphorsäure, die freie betrug 6,3 Proc. Die Oberfläche der einzelnen Lager war beim längeren Liegen nachgetrocknet und theilweise sandig geworden, die durchschnittliche Feuchtigkeit des ganzen Lagers lag aber immer noch zwischen 18 bis 19 Proc. — Bei Aufschlüssen mit Säuren von 54 und 55° Bé. ist das Super in den Kammern sehr fest und muss mit der Picke losgehackt werden. Am besten schliesst sich Gassa mit 50 bis 53° Säure auf, über 53° steigt die Verlustziffer schnell in die Höhe, bei 55° wurde schon über 1,5 Proc. unlösliche Phosphorsäure, auch 2 Proc. sind festgestellt; das aufgeschlossene Phosphat muss getrocknet werden. — Der geringe Gehalt an Phosphorsäure macht dieses Superphosphat für viele Zwecke nicht verwendbar. — Das Lager zeigt durchschnittlich:

15,65	Proc.	Ges.	P ₂ O ₅ ,
14,6	„	lösliche	„
7,2	„	freie	„
18 bis 19	„	H ₂ O.	

Löslichmachen der Phosphorsäure im Rohphosphat.
A. Ystgaard (Tekn. Ugebl. 50, 329) empfiehlt gemahlene Appatit mit Carnallit zu schmelzen:



Die ausgelaugte Schmelze soll als Düngemittel günstig wirken. Um aber die Phosphorsäure möglichst in den Citronensäure löslichen Zustand überzuführen, ist beim Schmelzen Carnallit im Ueberschuss zu verwenden.

Doppelsuperphosphate enthalten nach B. Schulze (D. landw. Presse 30, 12) noch erhebliche Mengen einer Phosphorsäureform, die zwar nicht wasserlöslich, aber doch halbaufgeschlossen ist und somit einen ähnlichen Löslichkeitsgrad besitzt wie die früher vorkommende „zurückgegangene“ Phosphorsäure. Es wurde nun ein Doppelsuperphosphat durch mehrfaches Ausschütteln mit destillirtem Wasser von löslicher Phosphorsäure so weit wie möglich befreit und der ungelöste Rückstand auf dem Filter bei niederer Temperatur getrocknet und zerrieben. Das so entstandene Product enthielt:

Wasserlösliche Phosphorsäure	0,24 Proc.
Citratlösliche Phosphorsäure (nach Petermann)	18,22 „
Phosphorsäure schwerster Löslichkeit	6,67 „
Gesamt-Phosphorsäure	25,13 Proc.

Dieser Theil der Doppelsuperphosphate ist minderwerthig.

Phosphorsäure der Handelsdünger. Nach B. Schulze (Fühlings landw. 53, 183). Die Phosphorsäure des entleimten (und unentleimten) Knochenmehles äussert auf einen kalkarmen, ungekalkten Boden eine Wirkung, die der der citronensäurelöslichen Phosphorsäure sehr nahe kommen kann. Gleichzeitige Kalkung beeinträchtigt die Wirkung der wasserlöslichen Phosphorsäure wenig, die der citronensäurelöslichen Phosphorsäure stärker, am stärksten die der Phosphorsäure des Knochenmehls.

Durch Dämpfen zerkleinerte Thomasschlacke (vgl. J. 1902, 155) ist nach Müller (Stahleisen 1904, 1421) werthvoller als gemahlene.

Thomasmehl mit Sulfitablauge gemischt empfiehlt Th. Knösel (Chemzg. 1904, 38).

Bestimmung der Citronensäure löslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen. Nach R. Sorge (Z. angew. 1904, 393) findet sich bei der Abscheidung der Kieselsäure nach der Verbandsmethode im Phosphorsäureniederschlag noch dieselbe Menge Kieselsäure, als wenn man nicht abscheidet, also nach der bisherigen Methode verfährt. Die Löslichkeit von Ammoniummagnesiumphosphat in Ammoniumcitrat ist eine erheblich grössere, als die mit ausfallende Menge Kieselsäure beträgt.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat lässt K. Järvinen (Z. anal. 1904, 279) die schwach ammoniakalische Lösung in die neutrale Lösung von Magnesiumchlorid und Salmiak einfließen.

Zur Gewinnung von Dünger aus Melasseschlempe wird nach E. Vasseux (D. R. P. Nr. 147 735) die concentrirte Schlempe mit Wasser angesäuert, dann in Krystallisationswannen übergeleitet, in

denen man sie langsam erkalten und das gebildete Sulfat sich niedersetzen lässt. Nach einem 12 bis 15 stündigen Stehen giesst man die Flüssigkeit ab. Die Krystalle bringt man in einen Mischapparat und setzt ein wenig Wasser zu, wonach sie ausgeschleudert werden. Das gewonnene Sulfat enthält im Mittel: 80 Proc. schwefelsaures Kali, 12 Proc. schwefelsaures Natron und 8 Proc. Wasser und wird so wie es ist, in den Handel gebracht. Der Centrifugenablauf und die abgegossene Flüssigkeit, welche die organischen und zu trocknenden Substanzen enthalten, werden vereinigt und auf 35 bis 38° B. eingedampft. Dann lässt man die Flüssigkeit in Wannen nochmals zur Ruhe kommen, wobei sich abermals, wenn auch unbedeutende Mengen von schwefelsauren Salzen absetzen. Die von den Sulfaten befreite Schlempe gelangt in die Trockenkammern, in denen sich der Entwässerungsprocess in ungefähr 15 Stunden vollzieht. Die Temperatur lässt man 220° nicht überschreiten, um Stickstoffverluste zu vermeiden. Ist die Entwässerung weit genug vorgeschritten, so lässt man die Masse auf eine gekühlte Fläche laufen. Sie erstarrt hierbei, wird dann gepulvert und ergibt ein unzerfliessliches Product.

Künstliches stickstoffhaltiges Düngemittel der Cyanid-Gesellschaft (D. R. P. Nr. 152 260). Bringt man Cyanide (vgl. S. 373) bei höherer Temperatur mit Wasserdampf zusammen oder erhitzt man sie mit Wasser unter hohem Druck, so wird nahezu die gesammte Menge des aufgenommenen Stickstoffs in kurzer Zeit als Ammoniak freigemacht. Ein ähnlicher Umbildungsprocess findet nach und nach statt, wenn man diese Producte der Einwirkung von Feuchtigkeit und anderen atmosphärischen Einflüssen für sich oder im Ackerboden längere Zeit aussetzt. Neben und mit Ammoniak kann auch die Entstehung von Harnstoff durch Addition von 1 Mol. H_2O angenommen werden, der sich allmählich auch wieder in Ammoniak umsetzt. Die so eintretenden Reactionen bieten die Möglichkeit, diese stickstoffhaltigen Verbindungen auch für Zwecke der Pflanzenernährung, d. h. als Stickstoffdüngemittel in der Landwirthschaft zu verwerthen. Die Wirkung und der Nutzungswerth der Cyanamidverbindungen im Vergleich zu den anderen bisher in der Landwirthschaft verwendeten Stickstoffdüngemitteln sind durch eine grosse Reihe vergleichender Versuche festgestellt, die sowohl in Vegetationsgefässen wie auf dem Felde ausgeführt wurden. Das für die Versuche angewendete Calciumcyanamid, welches von den Agriculturchemikern die Bezeichnung „Kalkstickstoff“ erhielt, hatte einen Gehalt von 20,41 Proc. Stickstoff und 40,75 Proc. Calcium, entsprechend 57,05 Proc. Kalk. Die Stickstoffverbindung ist in kaltem Wasser löslich, Ammoniak ist in der kalten Lösung nicht oder zunächst nur in geringem Maasse nachweisbar; auch beim Kochen der wässerigen Lösung entweicht kein Ammoniak; dagegen geht der Kalkstickstoff schnell und vollständig in Ammoniak über, wenn man ihn mit Reductionsmitteln behandelt. Ebenso sind zum Theil sehr bedeutende Stickstoffverluste unter Entwicklung von Ammoniak nachgewiesen, wenn

man das Kalkstickstoffpräparat angefeuchtet oder mit wenig feuchtem Sande vermengt, auf flachen Schalen ausgebreitet, längere Zeit der Luft aussetzt. Dagegen trat ein Verlust an Stickstoff nicht ein, wenn dem feuchten Gemisch Superphosphat zugefügt wurde. Die Umwandlung des aus dem Kalkstickstoff gebildeten Ammoniaks in Salpetersäure (Nitrifikation) erfolgte in genügender Weise bis zu 96 Proc. des Gesamtstickstoffes, wenn man das Präparat mit ausreichenden Mengen Ackererde vermengte bez. verdünnte. 100 Th. Stickstoff in Form von Kalkstickstoff lieferten in diesem Falle ebensoviel Salpetersäure wie 100 Th. in Form von Ammoniaksalzen gegebenen Stickstoffes. Bei übermässiger Zumischung von Kalkstickstoff zum Boden wurde die Nitrifikation gehemmt und auch in Folge Entweichens des Stickstoffes in Form von Ammoniak die Ausnutzung desselben für die Vegetation verringert; doch trat diese ungünstige Wirkung erst ein, wenn die Zugabe von Stickstoffkalk derart erhöht wurde, dass dieselbe für 1 ha 320 k Stickstoff entsprechend 20 hk Chilisalpeter überstieg; eine solche Düngung kommt aber in der Landwirtschaft nicht vor. — Die angestellten Vegetationsversuche wurden in der Weise durchgeführt, dass mit verschiedenen stickstoffhaltigen Düngemitteln: salpetersaurem Natron, schwefelsaurem Ammoniak, Damaralandguano, Lützeler Fleischdünger, Klärbeckenschlamm und dem als Kalkstickstoff bezeichneten rohen Calciumcyanamid gleiche Mengen Stickstoff für gleich grosse und auch im Uebrigen gleichmässig behandelte Flächen aufgebracht wurden; daneben wurden dann auch Culturen ohne Stickstoffzugabe durchgeführt. Der Boden war leichter Sand. Setzt man den durch Chilisalpeter erzielten Mehrertrag = 100, so wurde bei Möhren mit Hilfe einer Stickstoffdüngung, die auf 1 ha 300 k Stickstoff = rd. 19 hk Chilisalpeter entsprach, der Ertrag an Pflanzenmasse erhöht, durch Ammoniaksalze um 84 Proc., durch Damaralandguano um 90 Proc., durch Kalkstickstoff um 76 Proc. Bei 124 Versuchen mit Hafer, in welchen die Stickstoffgabe auf 1 ha 200 und 400 k, entsprechend 1250 und 2500 k Chilisalpeter, betrug, stellten sich die Mehrerträge, Chilisalpeter = 100 genommen, für Ammoniaksalze auf 96 Proc., für Kalkstickstoff auf 85 Proc., für Damaralandguano auf 92 Proc., für Lützeler Fleischdünger auf 38 Proc., für Klärbeckenschlamm auf 4 Proc.

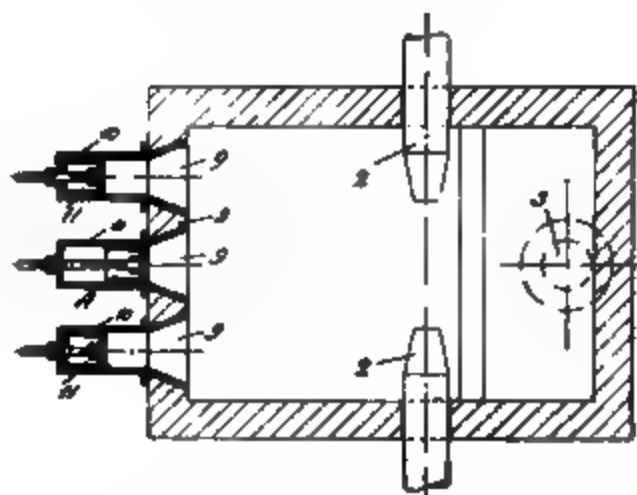
Calciumcarbid und Cyanamid.

Zuführung von Schmelzgut in elektrischen Strahlungsöfen zur Herstellung von Carbid u. dgl. nach Tröllhatts Elektriska Kraftaktiebolag (D. R. P. Nr. 148 129). Das Schmelzgut wird in Form eines Haufens ununterbrochen entsprechend der Wirkung der Strahlungshitze an der Oberfläche des Haufens der Wärmequelle zugeschoben und die Böschung des Haufens in einer fast gleich bleibenden Entfernung von der Wärmequelle gehalten. In dem Ofenraume 1 (Fig. 153 u. 154) befinden sich die Elektroden 2,

zwischen welchen ein Lichtbogen gebildet wird, dessen Strahlungshitze zur Behandlung des in den Ofen eingeführten Gutes verwendet wird. Durch die Oeffnung 3 ziehen die sich entwickelnden Gase ab. Das zu behandelnde Gut wird in Pulverform in den Ofen so eingeführt, dass ein

Fig. 153.

Fig. 154.



Haufe 5 mit einer dem Lichtbogen zugekehrten Böschung 6 gebildet wird. Die Entfernung des Lichtbogens von der Rückseite 7 des Haufens wie auch die Dicke des Haufens 5 werden so gewählt, dass die Böschung 6 in solchem Abstände vom Lichtbogen sich befindet, dass eine Schicht halbgeschmolzenen Gutes an der Oberfläche der Böschung sich bilden und an dieser langsam entlang gleiten kann, während die flüchtigen Bestandtheile des Gutes durch den Abzug 3 entweichen. In der Ofenwand 8 ist eine geeignete Anzahl von Löchern 9 angebracht, durch welche neues Beschickungsgut derart eingeführt wird, dass der Haufe je nach dem Angreifen an der Oberfläche der Böschung 6 vorwärts geschoben wird. In den Oeffnungen 9 sind Rohre 10 eingesetzt, in welchen mittels einer geeigneten Antriebsvorrichtung Kolben 11 hin und her bewegt werden. Die Rohre 10 sind mit Oeffnungen 12 versehen, in die Trichter 13 einmünden. Wenn die Kolben ihre Rückwärtsbewegung beendet haben, wird die Beschickung durch die Trichter 13 in die Rohre 10 eingeführt und durch die Vorwärtsbewegung der Kolben in den Ofenraum 1 auf der Rückseite des Ofens 5 eingedrückt, wodurch der Haufe entsprechend vorwärts geschoben wird.

Die Carbidfabrikation in Senebico, Dalmatien, bespricht H. Erdmann (Acetyl. 7, 55). Eine italienische Gesellschaft „Società Italiana del Carburo di Calcio, Acetilene et altri Gas“ beabsichtigt die Kerkafälle zur Carbidfabrikation auszunutzen. In der derselben Gesellschaft gehörigen Carbidfabrik Terni wird uncalcinirter Kalk benutzt; die Firma beabsichtigt dasselbe Verfahren auch an der neuen Fabrik einzuführen. Nach der Gleichung $\text{CaCO}_3 + 4\text{C} = \text{CaC}_2 + 3\text{CO}$ wird sehr viel mehr Kohle verbraucht, als wenn man Kalk benutzt, und es muss sich erst herausstellen, ob das neue Verfahren dem anderen über ist. — Zwei Turbinen von je 3500 Pf. erzeugen einen Strom von

15 000 Volt, der nach dem 10 km entfernten, in Sebenico liegenden Carbidwerk geführt wird. Dort wird er transformirt mit acht Transformatoren auf 50 Volt.

Die Calciumcarbidindustrie bespricht ausführlich P. W a n g e m a n n (Chem. Ind. 1904, 275). Die ersten Versuche zur Fabrikation von Calciumcarbid wurden von der Aluminiumindustrie-A.-G. in Neuhausen ausgeführt. Im Herbst 1894 wurden die abschliessenden Versuche beendet und im Februar 1895 der Grossbetrieb eröffnet. Während ungefähr eines Jahres war die Aluminiumindustrie-Actiengesellschaft die einzige Firma, die überhaupt Calciumcarbid producirt und den damals noch sehr bescheidenen Markt versorgte. Später erst nahmen zwei Fabriken in Frankreich, dann Bitterfeld, Luterbach die Production auf. Von da ab schiessen allerorten die Carbidwerke wie Pilze aus der Erde, sobald die durch das Bullierpatent geschaffene Unsicherheit der Rechtslage beseitigt war. Seit einigen Jahren wird in dem Rheinfelder Werk (4000 Pf.) der Elektrotechnischen Werke Bitterfeld kein Carbid mehr producirt, wofür die betreffende Firma von dem Syndicat eine Abstandssumme von 40 000 Mk. jährlich erhält. Die Lieferungen aus den Werken der Aluminiumindustrie Neuhausen sind seit einer Reihe von Jahren von den deutschen Eisenbahnverwaltungen übernommen. Für die Entwicklung des freien Marktes kommen also diese beiden Werke nicht in Betracht. — Von den Fabriken, die ihre Production auf den Markt werfen, entstand in Deutschland wohl mit als erstes das Carbidwerk der Firma K u h n h e i m & C p., das mit Dampf betrieben wurde. Die Production hat niemals einen nennenswerthen Umfang angenommen und wurde schon in den allerersten Zeiten wieder aufgegeben. In gleicher Weise konnte auch das Carbidwerk, das die Portlandcementfabrik Lauffen a. M. im Jahre 1898 baute und im April 1900 in Betrieb kam, seine Production nicht vollkommen entwickeln, weil die Preise bereits derartig gedrückt waren, dass an einen Gewinn nicht zu denken war. Das Deficit der Carbidfabrik betrug im ersten Jahr 8662 Mk., im zweiten Betriebsjahre 6703 Mk. Der Betrieb wurde dann in Folge der durch das Syndicat vorgeschriebenen Productionseinschränkungen eingestellt. Wenn hier die Hoffnung auf Gewinn die Veranlassung zur Gründung der Carbidfabrik war, so waren bei der Holzindustrie-Actiengesellschaft Lechbruck die gedrückten Verhältnisse ihres bisherigen Absatzgebietes der Grund, einen anderen Productionszweig, das Carbid, aufzunehmen. Die Production begann im J. 1900 mit einem Probebetrieb, ohne dass es gelang, die garantirten Leistungen zu erreichen. Die Folge war, dass das erste Jahr mit einem Minus von 41 586 Mk. endete; auch im zweiten Jahre konnte der Probebetrieb noch nicht abgeschlossen werden, die Production betrug statt 1,5 Millionen k nur 516 785 k, das zweite Jahr schloss mit einem Minus von 31 339 Mk. ab. Nachdem nun endlich der normale Betrieb im dritten Jahr aufgenommen wurde, musste nach 7 Monaten des laufenden Rechnungsjahres, am 1. Mai 1902 in Folge Syndicatsverfügung die Production eingestellt

werden. Das Jahr brachte ein Minus von 23 562 Mk. Jedoch standen diesen dreijährigen Verlusten von 96 487 Mk. eine Einnahme von 150 000 Mk. gegenüber, welche die bauausführende Elektrizitätsfirma als Schadenersatz für die Verzögerung der Betriebseröffnung erstatten musste. Diese Entschädigungssumme von 150 000 Mk. ist in Vergleich zu stellen mit dem Bilanzconto für Maschinen und Einrichtungen in Höhe von 509 154 Mk., abzüglich 108 300 Mk. desselben Contos aus der Uebergangsbilanz vom 30. Sept. 1899 und von mindestens 50 000 Mk. für den Ausbau der Turbinenanlage, so dass roh geschätzt die Entschädigung beinahe 50 Proc. des Werthes der elektrischen Einrichtung betrug. Ende 1902 ging das Carbidwerk Lechbruck in den Besitz der Bosnischen Elektrizitätsgesellschaft Jaice bei einem Kursstand von 52 Proc. über. Die letzte Bilanz vom 30. Sept. 1903 weist eine Einnahme von 50 000 Mk. aus Pächtertragnissen vor, denen 36 854 Mk. für Generalunkosten, Zinsen, Löhnen gegenüberstehen. Mit Ausnahme der genannten Werke und einer Fabrik in Westfalen, die ihr Carbid wegen seiner Qualität nicht absetzen konnte, haben zu jener Zeit in Deutschland keine Fabriken mehr die Carbidproduction aufgenommen. Allerdings sind unzählige Projecte financirt worden und einige Werke auch gebaut worden, jedoch sind diese rechtzeitig zu einem anderen Productionszweig übergegangen. Erst im Jahre 1903 entstanden in Deutschland zwei neue Werke, trotzdem die meisten Carbidfabriken unbeschäftigt waren. Es waren dies die beiden Werke Brandenburg mit 1400 Pf., das von einer Gesellschaft mit 120 000 Mk. Kapital gegründet wurde, und ein Carbidwerk in Freyung (2000 Pf.) mit einem Kapital von 750 000 Mk. Das Geschäftsprincip, worauf die Rentabilität dieser Werke beruht, besteht darin, dass sie mit ihrer verhältnissmässig geringen Production nur die allernächste Umgegend versorgen und deshalb bei annähernd gleichen Preisen, wie das Syndicat sie notirt, die Unkosten für den Transport zum grössten Theil ersparen. Dieses Princip, kleine Fabriken inmitten ihres Absatzgebietes zu gründen, wird auch wohl für die weitere Entwicklung der Carbidindustrie ausschlaggebend sein.

100 k Calciumcarbid wurden in Berlin bezahlt mit Mark:

	1898	1899	1900	1901	1902	1903
Juni	49	42	26	21	27	24,9
December	55	35	26	33,5	27	24,5

Einfuhr und Ausfuhr Deutschlands betrug:

	1900	1901	1902	1903
Gesammtzahl der Einfuhr	77 027	95 261	112 865	140 812
Gesammtzahl der Ausfuhr	2 241	2 746	1 262	3 348
Rest, der in Deutschland verbleibt .	74 786	92 516	111 603	137 464
Production in Deutschland (geschätzt)	51 000	50 000	48 000	44 000
Gesammtproduction (abgerundet) .	125 700	142 500	159 600	181 000

Verschluss für Carbidtrommeln von G. Weinmann
(D. R. P. Nr. 145 625).

Die Abscheidung von Kohlenstoff aus Carbiden versuchte H. Ditz (Chemzg. 1904, 167). Beim Schmelzen von 2 g Calciumcarbid mit 20 g Natriumkaliumcarbonat wurden nur 0,3 g Kohlenstoff erhalten.

Zur Schwefelbestimmung in Calciumcarbid wird nach H. Lidholm (Z. angew. 1904, 558 u. 1452) die Probe durch eintropfendes Wasser zersetzt, das entwickelte Acetylen verbrannt und — wie beim Leuchtgas¹⁾ — in den Verbrennungsproducten Schweflige Säure und Phosphorsäure bestimmt.

Verfahren zur Darstellung von Calciumcyanamid aus Carbidbildungsgemischen der Cyanidgesellschaft (D. R. P. Nr. 150 878) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Calciumcarbidbildungsgemische bei einer Temperatur, die oberhalb der zur Stickstoffaufnahme durch Calciumcarbid erforderlichen Temperatur, aber noch unterhalb der Carbidbildungstemperatur liegt, vortheilhaft bei etwa 2000° mit Stickstoff behandelt werden. — Die Ausführung des Verfahrens erfolgt am besten im elektrischen Ofen, doch sind auch andere Wärmequellen anwendbar. Für ein Gemisch aus Kalk und Kohle hat sich eine Temperatur von etwa 2000° als nothwendig erwiesen (für fertig gebildetes Calciumcarbid liegt die Temperatur, welche nothwendig ist, zwischen 800 bis 1000°). Es hat sich weiter gezeigt, dass nicht nur die Carbidbildungsgemische, welche Calciumoxyd und Kohle in dem für die Erzeugung von Calciumcarbid günstigen Verhältnisse enthalten, für die Ausführung des Verfahrens brauchbar sind, sondern dass zu den Carbidbildungsgemischen vortheilhaft ein weiterer Zusatz von Kohle bez. organischen kohlenstoffhaltigen Substanzen hinzugegeben wird. Hierdurch wird erreicht, dass bei der Ausführung des Verfahrens nicht eine so grosse Sorgfalt nothwendig ist, wie bei der Anwendung von Carbidbildungsgemischen, die nur die zur Bildung des Carbides nothwendige Kohlenmenge enthalten. Andererseits wird die Ausbeute an Calciumcyanamid wesentlich durch den erhöhten Kohlezusatz gesteigert. Der besondere Vortheil des Verfahrens, welches cyanidfreies Calciumcyanamid zu liefern gestattet, besteht darin, dass das erhaltene Product unmittelbar für derartige Zwecke zu verwenden ist, bei denen die Gegenwart von Cyaniden in Folge ihrer Giftigkeit störend sein würde. — Die Darstellung des Stickstoffes und die Ueberleitung des Stickstoffes über das Gemisch und durch dasselbe erfolgt in bekannter Weise. An Stelle des Stickstoffes ist auch von Sauerstoff und Kohlensäure befreite Luft oder stickstoffhaltige Gase anzuwenden.

Metallverbindungen.

Herstellung von Bleiweiss. Nach A. Munsche (D. R. P. Nr. 151 514) werden Gärbottiche durch Abzugsrohre mit einem Blei-

1) Vgl. F. Fischer: Taschenbuch für Feuerungstechniker, 5. Aufl.

oxydirkammersystem in Verbindung gebracht. Eine zwischen Bottich und der ersten Oxydirkammer eingeschaltete Luftpumpe saugt beständig einen Luftstrom durch die gährende Flüssigkeit und drückt diesen sammt den Gärungsdämpfen durch die miteinander verbundenen Oxydirkammern. Bevor die Dämpfe in die Kammern gelangen, durchziehen sie eine Anzahl Essigbildner, in denen die Essigbildung der alkoholischen Bestandtheile der Dämpfe bewirkt wird. (Die Alkoholausbeute wird darunter leiden.)

Apparat zur Herstellung von Bleiweiss von F. J. Corbett (D. R. P. Nr. 151301) ist gekennzeichnet durch ein lothrechtes Scheidegefäss mit besonderer, als Filter ausgebildeter Innenwand, die einen hohlen, mit einer nachgiebigen Leitung verbundenen Druckkörper für die rohe Bleiweissmasse umschliesst, während der die Innenwand umgebende Ringraum und jene Leitung an eine gleichzeitig als Condensator wirkende Kühlschlange angeschlossen sind, die unter der Wirkung einer Vacuumpumpe steht, so dass die aus der rohen Bleiweissmasse austretende Flüssigkeit und die Gase bez. Dämpfe sowohl von der Seite als auch von oben her entfernt bez. abgesaugt werden.

Zur Herstellung von weissem Bleisulfat aus Bleiglanz werden nach J. B. Hannay (D. R. P. Nr. 155106) die in bekannter Weise in einer glühenden Koks- und Schlackenschicht verflüchtigten Bleisulfiddämpfe

Fig. 155.

im Ofenraum selbst, direct über dieser Koks- und Schlackenschicht, zu basischem Bleisulfat oxydirt. Der schachtartige Ofen *a* (Fig. 155) ist mit einem basischen Futter *b*, vorzugsweise gewöhnliche Magnesia und Kalk, versehen. Der Ofen hat eine eiserne Bodenplatte *c*, welche mit einer Schicht von Koks- und Schlackeklein *d* bedeckt wird. Diese verhindert, dass der Ueberschuss von Bleiglanz und Schlacke an der Ofensohle anhaftet, und erleichtert die Entfernung dieser Stoffe beim Reinigen des Ofens. In kurzer Entfernung von der Sohle sind drei Düsen *f* angeordnet, durch welche Luft für die Verflüchtigung des Bleiglances zugeführt wird. Auf der Bodenschicht *d* wird der grossstückige Koks *e* bis zu einer Höhe von etwa 50 cm über der Formenebene so aufgeschichtet, dass die Gebläseluft reichlich hin-

durchstreichen kann. Unmittelbar über der Koks- und Schlackeoberfläche ist eine Luft-einlassöffnung *g* angeordnet, durch welche Luft zu den Sulfiddämpfen strömt und dieselben oxydirt. Weiter oben sind noch andere Luft-

zutrittsöffnungen *h* angeordnet, durch welche zu einem weiter unten angegebenen Zwecke weitere Verbrennungsluft eingelassen wird. — Der Bleiglanz wird in trockenem, körnigem Zustande in einen Trichter *q* gefüllt und durch eine Förderschnecke *m* o. dgl. ununterbrochen in geregelter Menge dem Ofen zugeführt, und zwar wird der Bleiglanz durch die Schnecke nach einem senkrechten Kanal *k* gefördert und fällt aus diesem auf eine Prallplatte *n*, durch deren Neigung und Wölbung eine gleichmässige Vertheilung des Bleiglanzes im Ofen herbeigeführt wird. An dem oberen Theil des Ofens ist seitlich ein durch einen Schieber *w* absperrbarer Abzug *i* für das verflüchtigte Bleisulfat und die anderen Dämpfe und ausserdem an der Ofengicht ein Schornstein *o* angeordnet, welcher durch einen Schieber *p* abschliessbar ist. Die bei regelrechtem Verlauf des Verfahrens in dem Ofen erzeugten Dämpfe entweichen in eine Staubkammer *l*, von wo sie zu Kühl- und Sammelvorrichtungen durch einen Auslass *r* gelangen. Aller Flugstaub setzt sich an dem Boden der Kammer *l* ab, von wo er durch eine Thür *t* entfernt werden kann. Die Staubkammer ist mit einem Ventil *u* versehen, durch das der Auslass *r* geschlossen und die Dämpfe zu einem Nebenauslass *v* abgelenkt werden können, im Falle, dass irgend eine zufällige Störung des Verfahrens das Bleisulfat unter den gewünschten Grad der Weisse fallen lässt.

Der Apparat zur elektrolytischen Gewinnung der Hydroxyde von Schwermetallen von H. Sjögren (D. R. P. Nr. 152 227) ist ein viereckiges Gefäss *a* (Fig. 156) aus Holz mit Innenverkleidung *b*, welches durch senkrecht eingepasste Scheiben *c* in eine Anzahlenger, gleich

Fig. 156.

grosser Zellen eingetheilt ist. Die Kathoden sind mit *d*, die Anoden mit *e* und die Klemmen mit *f* bezeichnet. Ist der Apparat gefüllt, so werden die Anoden *e* so eingehängt, dass sie 0,5 bis 1 cm in die sogen. Halbzellen hineinragen. Die

Kathoden *d* werden symmetrisch zwischen den Anoden, und zwar so befestigt, dass sie sich genau über den Scheidewänden befinden. Die Scheidewände geben nicht ganz bis zum Boden des Gefässes, so dass ein Umlauf zwischen den Zellen möglich ist und das Gefäss von unten leicht entleert werden kann. — Zur Herstellung von Bleihydroxyd z. B. wird das ganze Gefäss mit einer Lösung (15 Proc.) von Natriumacetat gefüllt und mit Bleielektroden bei einer Stromdichte von 0,6 bis

1,0 Amp. auf 1 qd Elektrodenfläche elektrolysiert. Es bildet sich Bleiacetat, welches sich theilweise sofort mit der gleichzeitig gebildeten Lauge umsetzt und theilweise dicht an der Anode zu Boden sinkt. Dabei kommt das Salz in die sogen. Halbzellen, deren Scheidewände verhindern, dass es wieder nach oben und dadurch zwischen die Elektroden kommt. Durch langsames Ablassen der unteren Schichten von unten während der Elektrolyse und Nachfüllen frischen Elektrolyts von oben werden auch die unteren Theile genügend alkalisch, und wird dadurch die Ausfällung des Bleisalzes befördert. Die Lauge verbreitet sich zwar im Gegensatz zu dem Bleisalz leicht in der Flüssigkeit, hat aber die Neigung, mit den Wasserstoffblasen nach oben zu steigen. Da das gebildete Bleisalz überhaupt nicht mehr mit der Kathode in Berührung kommt, wird die Entstehung des so lästigen Bleischwammes auf den Kathoden vermieden.

Das Verfahren zur Herstellung einer weissen Anstrichfarbe der Farbwerke Hospelt (D. R. P. Nr. 153 042) besteht darin, dass Bleiglätte bei Gegenwart von Wasser mit Chlornatrium verrieben und das so erzielte Gemisch von Chlorblei, Bleihydroxyd und Aetznatron nach der Abscheidung des Aetznatrons mit Schwefelsäure oder deren Salzen, z. B. Alaun, schwefelsaurer Thonerde o. dgl. bis zur neutralen oder schwachsauren Reaction unter Umrühren versetzt, darauf ausgewaschen, gepresst und der Rückstand mit trocknenden Oelen angerieben wird. Versuche zeigen, dass, selbst wenn die Masse gut ausgewaschen ist, ein Zusatz von kleinen Mengen Schwefelsäure (5 oder 10 Proc.) nicht genügt, um ein bleihydroxydfreies Erzeugniss zu erhalten. Es muss vielmehr mindestens ein Zusatz von 20 Proc. Schwefelsäure angewendet werden, um das im Gemisch vorhandene Bleihydroxyd in Bleisulfat umzusetzen und damit eine bleihydroxydfreie Farbe aus Chlorblei und Bleisulfat zu erzielen, die in Oel weiss aufrocknet.

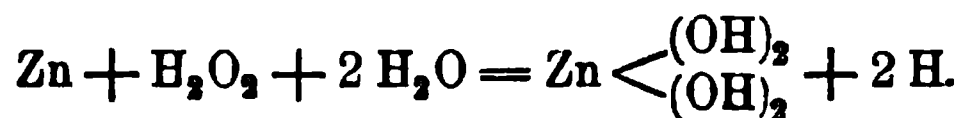
Zur Herstellung von reinem Schwefelzink aus Erzen werden nach Waring Chemical Comp. (D. R. P. Nr. 149 557) die Erze oder die zinkhaltigen Rohstoffe mit Hilfe einer Lösung ausgelaugt, welche nicht mehr als 1,5 Proc. an freier Schwefelsäure sowie einen unbestimmten Betrag an Ferri- oder Ferrosulfat enthält, welcher letzterer in Gegenwart der Luft auf die meisten metallischen Sulfide, so die des Zinks, Kupfers und Cadmiums, eine katalytische Wirkung ausübt, welche ihre Zerlegung in Sulfide bewirkt, da das Eisensalz durch die Luft unter Absorption eines Molecüls Schwefelsäure abwechselnd oxydirt und dann durch seine Wirkung auf das Sulfid zu Metall reducirt wird. Die gesättigte Flüssigkeit wird darauf abgezogen und das Cadmium, Kupfer u. s. w. durch Hinzugabe von frisch ausgefälltem Schwefelzink abgeschieden. Hiernach wird die Lösung wieder abgezogen und der Wirkung einer abgemessenen Menge des Schwefelwasserstoffes unterworfen, welche dem in der Lösung enthaltenen Zink entspricht. Gleichzeitig wird die Temperatur der Lösung auf ungefähr 75° erhöht, wobei dann der ganze, in der Lösung enthaltene Zinkbetrag als reines weisses Pulver nieder-

geschlagen wird, welches durch Filtration leicht von der Flüssigkeit getrennt werden kann. Ist die Flüssigkeit von dem niedergeschlagenen Schwefelzink abgeschöpft, und ist die vorher mit dem Zink verbundene Säure durch die Wirkung des Schwefelwasserstoffes befreit, dann kann dieselbe von Neuem zum Auslaugen des Erzes gebraucht werden. Das niedergeschlagene Schwefelzink kann durch ein Filter gepresst, getrocknet und in metallisches Zink, oder in Zinkoxyd umgewandelt werden. Der Schwefel kann dann in irgend einer Weise wieder zur Herstellung von Schwefelwasserstoff benutzt werden. — Wenn Bergwässer zu behandeln sind und die benutzten sauren Lösungen entweder zur Mine zurückgeführt oder ins Freie abgelassen werden, so ist es wesentlich, für die Uebertragung der Wärme der behandelten Lösung auf die zu behandelnde Lösung einen Gegenstrom- oder ähnlichen Apparat zu benutzen. — Werden Erze benutzt, welche kohlensauren Kalk oder andere Stoffe enthalten, die die freie Säure der Auslaugeflüssigkeit aufbrauchen, dann ist es nothwendig, die freie Säure durch Auslaugen gerösteter Erze mit Hilfe von schwefliger Säure zu ersetzen, welche von den Röstgasen erhalten wird.

Reinigung von Zinklaugen. Nach L. Lucas (D. R. P. Nr. 154 084) wird zur Fällung von Eisen- und Manganverbindungen die neutrale Zinklösung mit Bleisuperoxyd behandelt. Fördernd wirkt hierbei die Gegenwart von etwas Zinkoxyd oder von durch Alkalien oder alkalische Erden ausgefälltem Zinkoxydhydrat. Ein Ueberschuss des Bleisuperoxydes ist hierbei in Folge seiner praktrischen Unlöslichkeit in der Lauge unschädlich. Da auch die aus dem Superoxyd durch Reduction entstehenden Bleiverbindungen praktisch unlöslich sind, ist es nicht erforderlich, die Bleiverbindungen erst wieder aus der Lauge zu entfernen. Aus demselben Grunde ist eine Verunreinigung des Bleisuperoxydes durch Bleisulfat für den Process belanglos, und es lässt sich daher sehr gut der in Bleiaccumulatoren entstehende Bodensatz verwenden, der aus Bleisuperoxyd nebst Bleisulfat besteht, selbstverständlich nachdem er durch Waschen oder Neutralisiren von freier Schwefelsäure befreit ist. — Zinksulfat, welches etwa 1,1 Proc. Mangan enthält, wird durch Behandeln der wässerigen Lösung mit 16 Proc. neutralem Bleischwamm, der 33 Proc. Bleisuperoxyd enthält, bei Zimmertemperatur in einer halben Stunde, in der Wärme in noch kürzerer Zeit, vollkommen frei von Mangan. Ebenso wie Mangan wird auch Eisen vollständig aus Zinksulfatlauge entfernt.

Verfahren zur Darstellung von Magnesium- und Zinksuperoxyd auf elektrolytischem Wege von F. Hinz (D. R. P. Nr. 151 129) ist dadurch gekennzeichnet, dass man als Anodenflüssigkeit eine wässrige Magnesium- oder Zinkchloridlösung, als Kathodenflüssigkeit eine gleiche Lösung nach Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd unter Anwendung eines den Anoden- und Kathodenraum trennenden Diaphragmas elektrolysiert und dabei die Kathodenflüssigkeit neutral hält. — Z. B. bringt man in den Anodenraum einer durch poröse

Scheidewand getrennten Zelle eine wässrige Magnesiumchloridlösung, die im Liter etwa 200 g kryst. Chlormagnesium enthält. Den Kathodenraum beschickt man mit einer Wasserstoffsuperoxydlösung, die ungefähr die gleiche Menge Chlormagnesium gelöst enthält, nachdem man etwaige freie Säure derselben durch die erforderliche Menge Magnesiumoxyd bez. Magnesiumhydrat neutralisirt hat. Die Kathode besteht aus Platin, die Anode aus Kohle. Bei etwa 6 bis 7 Volt Klemmenspannung und der entsprechenden Stromstärke wird elektrolysiert. Es beginnt an der Kathode sofort eine reichliche Ausscheidung von Magnesiumsuperoxyd; dasselbe löst sich leicht selbst ab, fällt in den Elektrolyten zurück und kann dann gesammelt, gewaschen und bei mässiger Wärme getrocknet werden. — Die Vorgänge bei der elektrolytischen Gewinnung von Zinksuperoxyd sind analoge. Dasselbe, ebenfalls ein weisses amorphes Pulver, bildet sich nach der Formel:



Es müsste demnach einen Gehalt von 73 Proc. ZnO_2 haben, man erhält aber meist jedoch nur ein Präparat mit etwa 55 bis 60 Proc. Die praktische Ausübung des Verfahrens gestaltet sich analog der Magnesiumsuperoxydgewinnung. Man löse also etwa 200 g Zinkchlorid in 1 l Wasser bez. Wasserstoffsuperoxyd und beschicke damit den Anoden- bez. Kathodenraum. Eine zurückbleibende Trübung der Kathodenflüssigkeit beseitige man zuvor durch einige Tropfen Salzsäure und neutralisire hinterher mit Zinkoxyd bez. Zinkhydrat. Bei 2,5 bis 3 Volt wird elektrolysiert. Denn im Gegensatz zur Magnesiumsuperoxydgewinnung, wo stärkere Stromspannungen angezeigt sind, dürfen hier nur schwache Ströme benutzt werden, weil sonst Ausscheidungen von metallischem Zink auftreten und das erhaltene Product beeinträchtigen. Den schwächeren Stromspannungen entsprechend gehen auch die Niederschläge bedeutend langsamer vor sich als beim Magnesiumsuperoxyd.

Das Verfahren zur Herstellung einer beim Erwärmen Sauerstoff abgebenden Manganverbindung von T. Macalpine (D. R. P. Nr. 152018) besteht darin, dass eine durch Auflösen eines oder mehrerer Alkalien oder Suspendirung einer der alkalischen Erden in Wasser hergestellte Lösung bez. Emulsion mit Acetylgas gesättigt, in diese mit Gas gesättigte Alkalilösung bez. -Emulsion unter fortgesetzter Einleitung von Acetylgas langsam eine wässrige Kaliumpermanganatlösung, und zwar mit Vermeidung eines Ueberschusses an Permanganat, eingegossen und schliesslich die ausgefällte Manganverbindung durch Filtrirung gesammelt wird. Das Verfahren wird zweckmässig so ausgeführt, dass man eine Lösung der genannten Alkalien mit einem spec. Gewichte von etwa 1,07 verwendet und nach der Behandlung mit Kaliumpermanganat die Einleitung von Acetylgas fortsetzt. Hierdurch wird ein Niederschlag einer Manganverbindung erhalten, welche durch Filtration abgeschieden werden kann.

Zur Umwandlung von Chromeisenstein in Kaliumchromat werden nach Chemische Fabrik Griesheim-Elektron (D. R. P. Nr. 151132) fein gemahlener Chromeisenstein und Aetzkali in Form von 50grädiger Lauge im Verhältniss von 100:250 Th. in einem geeigneten Ofen unter kräftigem Umrühren erhitzt. Die Oxydation beginnt bereits bei 300° und geht bei 500° in glatter und vollständiger Weise vor sich. Man erhält eine gelbgrün gefärbte Schmelze, die ausgelaugt und durch Zusatz von Kalk von den löslichen Verunreinigungen (Aluminat und Silicat) befreit wird. Nach der Filtration wird die nur Kaliumchromat- und Aetzkali enthaltende Lauge eingedampft, wobei das Kaliumchromat fast quantitativ ausfällt, während alles überschüssige KOH als Aetzkallilauge zurückbleibt und für eine neue Operation oder sonstwie Verwendung finden kann. Das gewonnene Salz kann durch Decken mit wenig Wasser leicht ganz rein erhalten werden. Das Verfahren nimmt einen sehr glatten Verlauf und gibt ein fast chemisch reines Product neben wenig Abfallstoffen, so dass es auch hierin den bisherigen Methoden, bei denen besonders das Anlaugen der hochgeglühten Schmelzen grosse Schwierigkeiten bereitet, überlegen ist.

Verfahren zur Darstellung von reinem Kupfersulfat unter gleichzeitiger Gewinnung von Aetzkali und Salzsäure mit Hilfe der Elektrolyse unter Verwendung einer Anode aus Kupfer oder einer Kupferlegirung von H. M. Granier (D. R. P. Nr. 156354) ist dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt an der Kathode aus einer Lösung von Alkalichlorid und an der Anode aus einer Kupferchlorür enthaltenden Lösung von Alkalichlorid besteht, zum Zwecke, neben dem an der Kathode entstehenden Alkalihydroxyd an der Anode eine Abscheidung des Kupfers in dem Maasse, wie es in Lösung

Fig. 157.

Fig. 158.

geht, in Form von unlöslichem Kupferchlorür zu erhalten, welche auf bekannte Weise in Kupfersulfat übergeführt wird. — Eine Zelle *a* (Fig. 157 u. 158) aus Ebonit oder anderem isolirenden Stoffe hat an den Längswänden Führungen *b*, welche die Rahmen *c* halten. Jeder der Rahmen *c* ist aussen mit

zwei Diaphragmen *d* bespannt und bildet so eine Abtheilung zur Aufnahme einer Anode. Die Kathoden werden in den schmalen Räumen *e* zwischen den geschlossenen Abtheilungen für die Anoden angeordnet. In Folge dieser Anordnung arbeiten die Anoden mit beiden Flächen. In der Zeichnung sind Anoden und Kathoden nicht dargestellt, um das Ganze übersichtlicher zu machen. — Die klare positive Flüssigkeit tritt in den Apparat durch das Hauptzuleitungsrohr *f* ein, von welchem kleinere Nebenrohre *g* sich abzweigen und in den unteren Theilen der einzelnen positiven Abtheilungen ausmünden, die mit pulverförmigem Kupferchlorür beladene Flüssigkeit tritt aus den einzelnen Abtheilungen durch die oben angebrachten kleinen Rohre *h* wieder aus und strömt dann durch das Hauptableitungsrohr *i*, in das alle kleinen Ableitungsrohre *h* einmünden, zu einer Klärvorrichtung beliebiger bekannter Art. Hier setzt sich das Kupferchlorür zu Boden, die geklärte überstehende Flüssigkeit wird abgezogen und von Neuem dem Elektrolysirapparat zugeführt. Die negative Flüssigkeit tritt durch das Rohr *j* am Boden der Zelle *a* ein, strömt frei durch die Rahmen *c*, tritt durch die Seitenrohre *k* wieder aus und wird durch das Hauptrohr *l* fortgeführt. Es wird in dieser Vorrichtung beispielsweise mit einer Chlornatriumlösung von etwa 25 Proc. Gehalt gearbeitet und bei einer Temperatur von etwa 30° mit einer Stromdichte von etwa 1 Ampère auf 1 qc elektrolysiert. In dem Anodenraum sind der Chlornatriumlösung etwa 2 bis 3 Proc. Kupferchlorür zugesetzt. Das abgeschiedene Kupferchlorür wird gesammelt, gewaschen, getrocknet und mit concentrirter Schwefelsäure abgeraucht, darauf das entstandene freie Kupfersulfat mit Wasser aufgenommen und zur Krystallisation gebracht. Die beim Erhitzen mit Schwefelsäure frei werdende Salzsäure wird in bekannter Weise wieder gewonnen.

Das Verfahren zur Abscheidung der Titansäure aus Gemischen derselben mit Eisen, Aluminium und anderen Metallen, von C. Dreher (D. R. P. Nr. 152 257) ist dadurch gekennzeichnet, dass man die Lösung dieser Gemische in Säuren in der Kälte oder Wärme mit Metallen behandelt, welche mit den Säuren Wasserstoff geben und sodann mit Alkali, Erdalkali oder den entsprechenden Carbonaten oder in anderer Weise nahezu neutralisirt oder mit Stoffen versetzt, welche, wie die Salze der schwefligen Säure, Essigsäure, Ameisensäure, die angewendete Säure zu binden, das entstandene Titanoxydul aber nicht zu lösen vermögen, wobei alles Titan in Form des Oxyduls ausgeschieden wird. — Man löst 100 Th. eines neben 70 Proc. Eisenoxyd etwa 20 Th. Titanoxyd enthaltenden Rückstandes der Bauxitverarbeitung durch Digeriren mit einer warmen Lösung von etwa 100 Th. concentrirter Schwefelsäure, 300 Th. Natriumbisulfat und 1000 Th. Wasser, filtrirt vom unlöslichen Rückstande und unterwirft die Lösung in der Weise der Elektrolyse, dass man sie unter Verwendung einer Thonzelle als Diaphragma, als Kathodenflüssigkeit benutzt, während als Anodenflüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser dient. Als Elektroden ver-

wendet man an beiden Polen Blei. Die zuerst schwach grüne Lösung wird allmählich blau, worauf man Sodalösung in der Menge von etwa 90 Proc. der zur völligen Neutralisirung erforderlichen Menge zufügt. Hierdurch wird alles Titan frei von Eisen u. s. w. gefällt. Man filtrirt und wäscht den bläulichen Niederschlag wiederholt mit Wasser, wobei man von vornherein etwas Bisulfit zufügt, um Oxydation in der Flüssigkeit zu verhindern. Der gewaschene Niederschlag wird an der Luft rein weiss und ist dann nahezu völlig reines Titansäurehydrat $\text{Ti}(\text{OH})_4$. Noch schneller färbt er sich weiss durch den Zusatz leicht zu reducirender Lösungen, wie Wasserstoffsuperoxyd oder anderen Superoxyden. — Oder man bereitet die saure Titanlösung wie angegeben, gibt dann metallisches Zink hinzu, erwärmt etwa 10 Minuten, bis die erst gelbe Lösung braun erscheint, und verfährt im Uebrigen wie eben beschrieben.

Herstellung einer neuen Titanoxydulnatriumsulfatverbindung von der Formel $\text{Ti}_2\text{Na}_2(\text{SO}_4)_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ nach P. Spence & Sons (D. R. P. Nr. 149 602). Die neue Verbindung eignet sich besonders als kräftiges Reductionsmittel für viele Zweige der chemischen Industrie, so z. B. zur Herstellung von Aetzeffecten auf gefärbter Baumwollstückwaare und für andere Zwecke. Im Wesentlichen besteht das Verfahren darin, dass eine Lösung von Titansulfat, der vor oder nach der Elektrolyse Natriumsulfat zugesetzt wird, oder eine Lösung einer Verbindung von Titansulfat mit Natriumsulfat, z. B. der krystallisirten Verbindung des basischen Titansulfats und des Natriumsulfats bei Gegenwart von Schwefelsäure elektrolysirt werden. Beim Eindampfen der erhaltenen reducirten Lösung wird dann die neue Doppelverbindung von Titanoxydulsulfat (Titansesquisulfat) und Natriumsulfat durch die Ausscheidung beim Kochen und zum kleinen Theil auch beim Abkühlen erhalten. — Bei der Durchführung des Verfahrens wird eine genügende Menge Schwefelsäure der basischen Verbindung des Titansulfats und Natriumsulfats zugesetzt, um die Bildung von Titansesquisulfat in der Lösung zu ermöglichen. Es ist bekannt, dass auch eine grössere Menge Schwefelsäure, als theoretisch nöthig, erforderlich ist, um den Verlust an SO_2 auszugleichen, welche während der Elektrolyse durch den Strom von der Kathode nach der Anode übergeführt wird. Der Zusatz von Schwefelsäure erfolgt zweckmässig, indem zunächst die erforderliche Menge Schwefelsäure mit Wasser verdünnt wird, worauf in diese verdünnte Schwefelsäure ein Theil der berechneten Menge von Titan-natriumsulfatkrystallen eingebracht wird. Die Elektrolyse wird darauf in der üblichen Weise vorgenommen. — Während der Elektrolyse wird Titan-natriumsulfatsalz von Zeit zu Zeit hinzugefügt. Auf diese Weise kann eine Lösung von beliebiger Concentration hergestellt werden. Die Elektrolyse wird vortheilhaft in einer an den Innenwandungen mit Blei verkleideten Zelle durchgeführt, welche durch ein poröses Diaphragma in eine Kathoden- und eine Anodenabtheilung geschieden wird. Die Elektroden bestehen zweckmässig aus Blei. — Die Anodenabtheilung kann eine verdünnte Lösung von Schwefelsäure oder eine sonst geeignete

Lösung enthalten. — Es hat sich als vortheilhaft erwiesen, geringe Stromdichte im Bade zu haben, was man leicht erreichen kann, indem man eine grosse Kathodenreductionsfläche der Titansulfatlösung aussetzt. — Die entstehende Titanoxydullösung wird in üblicher Weise concentrirt, um sie zur Ausscheidung der neuen Verbindung in Form von Krystallen zu veranlassen. Erreicht wird dies durch Verdampfung der Lösung bis zum spec. Gewicht von annähernd 1,145. Die Mutterlauge kann von den Krystallen durch Ausschleudern oder in sonst geeigneter Weise entfernt werden. Es empfiehlt sich, die Krystalle an einem trockenen Orte aufzubewahren, da sie dann sehr beständig sind.

Das Verfahren zur Gewinnung von Titansesquichlorid in leicht löslicher fester Form von P. Spence & Sons (D. R. P. Nr. 154 542) besteht darin, dass eine durch elektrolytische Reduction von Titanchlorid (TiCl_4) gewonnene Lösung von Titansesquichlorid eingedampft wird. — Bei der praktischen Durchführung des Verfahrens wird eine Lösung von TiCl_4 , welche zweckmässig durch Auflösen von Orthotitanhydrat in Salzsäure hergestellt werden kann, der Elektrolyse unterzogen. Zweckmässig enthält die Lösung ungefähr 25 Proc. TiCl_4 . Die Titanchloridlösung wird in die Kathodenabtheilung einer elektrolytischen Zelle gebracht, welche durch ein poröses Diaphragma in zwei Abtheilungen getheilt ist, von denen in der einen eine geeignete Kathode aus Blei u. dgl. und in der anderen eine geeignete Anode aus Kohle o. dgl. vorgesehen ist. Die Anodenabtheilung der Zelle wird mit verdünnter Säure, Salzsäure, oder einer Titanchloridlösung gefüllt. Die Anode und Kathode wird dann an eine geeignete Elektrizitätsquelle angeschlossen. Es ist festgestellt, dass bei einer Stromstärke von 200 Amp. auf 1 qm die Spannung 3 bis 4 Volt beträgt. Wird der Strom geschlossen, so wird das TiCl_4 schnell zu Ti_2Cl_6 (oder TiCl_3) reducirt, wobei das Bad eine geringe Temperaturerhöhung erfährt. Das am positiven Pol frei werdende Chlor kann aufgefangen und weiter benutzt werden. — Die so erzeugte Lösung von TiCl_3 wird eingedampft und dann abgekühlt, um die Ausscheidung des krystallisirten Sesquichlorids herbeizuführen. Die Verdampfung wird am vortheilhaftesten in Vacuumgefässen bei niedrigem Druck durchgeführt. Salzsäuregas, welches sich etwa während der Verdampfung bildet, kann in üblicher Weise condensirt werden.

Verfahren zur Reinabscheidung des Berylliums aus seinem Gemenge mit Aluminium und Eisen von G. van Oordt (D. R. P. Nr. 155 466) ist dadurch gekennzeichnet, dass man das Gemenge in die Acetate überführt, diese mit Eisessig behandelt, zur Trockne dampft und schliesslich den Rückstand mit Chloroform auszieht, wodurch reines essigsaures Beryllium gewonnen wird, das auf andere Berylliumverbindungen verarbeitet werden kann. — Sind auf 10 Th. BeO (in Form von $\text{Be}(\text{OH})_2$) 1 Th. Al_2O_3 und Fe_2O_3 (in Form der Hydroxyde) vorhanden, so löst man sie in Essigsäure beliebiger Concentration und dampft die Flüssigkeit ab, rührt mit Eisessig durch, bringt unter Abschluss von Luftfeuchtigkeit zur Trockne (durch Abdestilliren des Eisessigs) und behandelt

mit Chloroform. Beim Abtreiben des Chloroforms erhält man 90 Proc. des angewandten BeO sofort rein in Form der krystallisirten Essigsäureverbindung wieder. Durch eine zweite Behandlung mit Eisessig und Chloroform bringt man die in reiner Form gewonnene Menge des Berylliums leicht auf 95 Proc. Noch besser werden die Ausbeuten, wenn das Material von Haus aus ärmer an Thonerde und Eisen ist. Statt die Acetate nach dem Behandeln mit Eisessig mit Chloroform auszuziehen, kann man auch Wasser zugeben, welches zwar das Acetat des Eisens und Aluminiums, nicht aber die Essigsäureverbindung des Berylliums löst, und dann mit Chloroform auszulaugen.

A k r e m i n s e i f e in Blei und Quecksilber verarbeitenden Betrieben bewährt sich nach O. Merckens (Chemzg. 1904, 656). Die Metallverbindungen auf der Haut werden dadurch in Schwefelmetalle übergeführt.

Die Herstellung von Bleifarben bespricht M. Liebig (Z. angew. 1904, 1671). Beim Bleiweiss-Kammerverfahren soll die Temperatur auf 59 bis 60° gehalten werden. In der Kammer soll immer ein geringer Ueberschuss an Essigsäure vorhanden sein, deshalb muss die aus den Kammern abfliessende Bleizuckerlösung immer schwach sauer reagiren. Ein Mangel oder Ueberschuss an Essigsäure macht sich am sichersten durch die tägliche Controle der Essigsäure in den Verdampftöpfen bemerkbar. Der Procentgehalt soll 0,6 bis 0,9 Proc. betragen. Zur Titration nehme man von den abfiltrirten Proben 10 cc, verdünne mit 150 bis 200 cc Wasser, versetze mit einigen Tropfen Rosolsäurelösung als Indicator und titrire mit $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge, bis die rothe Farbe in gelb umschlägt. — Ist die Concentration grösser, so ist entweder zu viel Essigsäure oder zu wenig Wasser in der Kammer. Ersteres macht sich leicht an der zu starken sauren Reaction der aus den Kammern abfliessenden Bleizuckerlösung und dem zu grossen Bleigehalt bemerkbar (die überschüssige Essigsäure greift das Bleiweiss an). Der Stand in den Essigsäureverdampftöpfen soll immer möglichst derselbe bleiben. Ein Mangel an Wasser und Kohlensäure macht sich auch dadurch bemerkbar, dass sich in den Kammern Stalaktiten von essigsaurem oder gar basisch essigsaurem Blei absetzen. Es ist indess dafür zu sorgen, dass nicht zu viel Kohlensäure in die Kammern gelangt, da sich sonst das Bleioxydhydrat, dessen Anwesenheit die Deckkraft des Bleiweisses bedingt, in Bleicarbonat umsetzt. Die bessere Deckkraft eines an Oxydhydrat reicheren Bleiweisses hat seinen Grund darin, dass das Bleicarbonat krystallinische Structur besitzt, während das Oxydhydrat amorph ist. — Es kommt vor, dass das Kammerbleiweiss nach der gewohnten Zeit einen gelblichen oder röthlichen Stich hat. Dies deutet auf die Bildung von Bleisuboxyden in Folge zu kurzer Dauer der Einwirkung der Essigsäure auf zu hartes Blei hin. Dem Uebelstand ist durch nochmalige Inbetriebsetzung der Kammer abzuhelpen. — Beim Schlammprocess ist das im Bleiweiss haftende Bleiacetat mit Soda auszufällen. Zur einfachen Controle direct im Betriebe empfiehlt sich

Prüfung des Schlammwassers mit Jodkaliumlösung auf Bleizucker, bei Abwesenheit desselben Prüfung mit einem Tropfen Phenolphthalein auf Alkalität und in diesem Falle Neutralisiren mit einer schwachen Salzsäure bis zur Entfärbung zum annähernden Feststellen des Sodaüberschusses. Ein Gehalt des Bleiweisses an Bleizucker beeinträchtigt die Deckkraft und bewirkt ein zähes Zusammenhaften der Farbe in den Filtrirbottichen, während sich eine gute Waare mit dem Spaten glatt ausstechen lässt. — Das Bleiweiss darf nicht zu stark getrocknet werden, da es sonst leicht einen Stich ins Gelbliche oder Bräunliche annimmt. Die Temperatur in den Trockenkammern ist auf 70 bis 80° zu halten.

Bei der Bleiglätte- und Nitritdarstellung ist die Temperatur in den Schmelzkesseln die des schmelzenden Bleies (330°). Das Blei wird in dünne Tafeln gegossen und nach und nach in geringem Ueberschuss in den geschmolzenen Salpeter eingetragen. Die Schmelzen müssen nach Beendigung der Beschickung noch bis 20 Minuten kochen, um den Process zu Ende zu führen. Er ist beendet, wenn die ursprünglich gelb gefärbte Schmelze braun geworden ist. Zur Controle des Betriebes ist der Tagesdurchschnitt der unausgelaugten Schmelzen, sowie des rohen Nitrits, besser noch jede einzelne Schmelze, zu untersuchen, erstere auf metallisches Blei, letztere auf ihren Gehalt an Reinnitrit. — Die Schmelzen haben bei guter Arbeit und gutem Salpeter einen Gehalt von 94 bis 96 Proc. NaNO_2 . — Bei der Ausfällung des Bleies aus der Nitritlauge ist dafür Sorge zu tragen, dass nicht zu viel Kohlensäure eingeleitet wird, da sonst in Folge der leichteren Löslichkeit des Bleicarbonats in kohlensäurehaltigem Wasser ein Theil des bereits ausgefällten Bleies wieder in Lösung gehen würde. — Zur Prüfung, ob alles Blei ausgefällt ist, versetzt man eine Probe der Lauge vorsichtig mit verd. Schwefelsäure. Zunächst wird das Nitrit zerstört, dann wird bei Anwesenheit von Blei ein weisser Niederschlag von Bleisulfat entstehen. In diesem Falle ist mit dem Einleiten der Kohlensäure fortzufahren. — Zur Untersuchung des versandtfertigen Nitrits löse man 4,58 g KMnO_4 im Liter. Man stelle die Lösung ein mit einer Auflösung von 0,3246 g Klavierdraht in 200 cc dest. Wasser und 2 cc conc. Schwefelsäure. Ist die Chamäleonlösung richtig, so werden zur Oxydation der 0,3246 g Eisen genau 40 cc KMnO_4 -Lösung gebraucht. Von der zu untersuchenden Nitritprobe löse man 4 g im Liter. Zur Titration verdünne man 20 cc der Permanganatlösung (hat man zur Oxydation der 0,3246 g Eisen mehr oder weniger gebraucht als 40 cc, so ist die Anzahl der mehr oder weniger verbrauchten cc zu halbiren und als Correctur zu den angewendeten 20 cc hinzu- bez. davon abzuzählen) mit etwa $\frac{3}{4}$ l warmem, destillirtem Wasser von etwa 60°, setze 4 bis 5 cc conc. Schwefelsäure hinzu und lasse unter ständigem Umrühren aus einer Bürette die Nitritlösung bis zur Entfärbung zufließen. — Das Nitrit des Handels ist 96 bis 98proc. Zur Controle der Betriebes empfiehlt sich die tägliche Feuchtigkeitsbestimmung des getrockneten Nitrits (durch Trocknen im Luftbad bei 160°), sowie eine Salpeterbestimmung (Zerstören

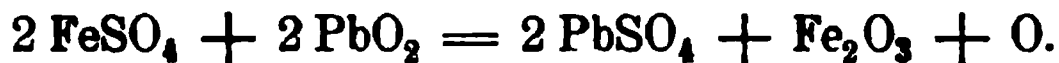
des Nitrits mit einer conc. kochenden Lösung von Chlorammonium, bis das Entweichen von Stickstoff aufhört, und darauffolgender Stickstoffbestimmung im Nitrometer). Der Gehalt an Salpeter soll höchstens 1 Proc. betragen.

Bleiweiss nach dem französischen (Trommel-) Verfahren. Die zur Darstellung des basischen Bleiacetats verwendete Bleiglätte muss vorher calcinirt werden, um das metallische Blei möglichst vollkommen zu oxydiren und das Bleisuperoxyd, von dem die rohe Nitritglätte bis zu 8 Proc. enthalten kann, zu zerstören. Beim Schlammprocess ist auf Bleizucker, wie auf metallisches Blei zu prüfen. Auch empfiehlt sich eine Prüfung auf Bleisulfat. Man löst eine Probe des Bleiweisses in verd. Salpetersäure, bis die Kohlensäureentwicklung aufhört; ein Gehalt an Bleisulfat macht sich durch eine mehr oder minder stark auftretende Trübung oder einen Niederschlag bemerkbar. Man gewinnt daher bei Anwendung gleicher Mengen Bleiweiss und Salpetersäure ein wenigstens annähernd genaues Bild über die Menge des vorhandenen Bleisulfats. Häufige Verunreinigungen des im Handel vorkommenden Bleiweisses sind Schwerspath, Gips, Kreide. Man löst in verd. Salpetersäure und prüft Rückstand wie Filtrat nach bekannten Methoden. Es kommen Bleiweissorten in den Handel mit bis zu 80 Proc. Verunreinigungen. Das sog. Kremserweiss ist ein mit Gummi versetztes Bleiweiss. Zur Werthbestimmung des unverfälschten Bleiweisses genügt und ist am schnellsten ausführbar eine Kohlensäurebestimmung in einem der bekannten Kohlensäurebestimmungsapparate. Der Gehalt schwankt zwischen 11 und 14 Proc.

Die Temperatur in den Mennigöfen soll 300 bis 350° nicht übersteigen, da man bei höherer Temperatur Gefahr läuft, dass die Mennige zurückgeht, d. h. den aufgenommenen Sauerstoff wieder abgibt und Glätte zurückbildet. Bei der als Anstrichfarbe in den Handel gehenden Mennige kommt es nur auf den Farbenton an und u. U. auf die Feinkörnigkeit und Schwebefähigkeit. Man suspendirt gleiche Mengen, etwa 10 g, von den zu vergleichenden Proben in engen, gleich hohen und gleich weiten graduirten Cylindern und notirt die Zeiten, in denen sich die Mennige von 10 zu 10 cc gesetzt hat. Je feiner die Mennige gebeutelt ist, um so länger bleibt sie suspendirt. Auch eine etwaige Verunreinigung lässt sich bei diesem Versuch erkennen, da sie in der Regel in Folge ihres geringern spec. Gewichts sich von der Mennige trennt und länger im Wasser suspendirt bleibt. — Die zur Glasfabrikation verwendete Glätte und Mennige muss absolut frei sein von Verfälschungen, sowie von Eisen und Kupfer. Man löst in Salpetersäure von 1,24 spec. Gew., setzt Oxalsäure hinzu, bis alles Superoxyd gelöst, und prüft einen etw. Rückstand, sowie einen Theil des Filtrats nach bekannten Methoden auf Schwerspath, Eisenoxyd, Ziegelmehl u. s. w. Kupfer macht sich durch die blaue Färbung beim Versetzen des Filtrats mit überschüssigem Ammoniak bemerkbar. Auf Eisenoxyd prüft man mit Rhodankalium oder gelbem Blutlaugensalz nach Ausfällen des Bleies mit Schwefel-

säure. — Am häufigsten wird die Mennige mit Schwerspath versetzt. Im Handel kommen verschiedene Qualitäten mit 25 bis 65 Proc. Spath vor. Zur Bestimmung desselben verwendet man je nach der Reinheit der Mennige 1 bis 2 g, versetzt dieselben mit 20 bis 30 cc Salpetersäure von 1,24 spec. Gew., erhitzt gelinde, bis alle Bleiglätte gelöst, und gibt zur Reduction des Bleisuperoxyds auf 1 g Mennige 25 cc Oxsalsäurelösung hinzu, kocht, bis alles Superoxyd gelöst, decantirt, filtrirt, wäscht mit heissem Wasser aus und wägt den Rückstand zurück. — Die Orangenmennige wird aus dem nach dem Trommelverfahren gewonnenen Bleiweiss gebrannt, da dieses dem Kammerbleiweiss an Güte nachsteht. Der Betrieb ist daher zu controliren auf vollständiges Abbrennen der Kohlensäure. Die Orangemannige ist lockerer wie die gewöhnliche und besitzt eine lebhaftere Farbe.

Zur Darstellung von venetianischem Roth schmilzt J. G. McIntosh (Chem. N. 1904, 197) Bleisuperoxyd mit entwässertem Ferrosulfat zusammen:



Auch Mennige und Mangansuperoxyd können verwendet werden.

Phosphorescirendes Zinksulfid erhielt H. Grüne (Ber. deutsch. 1902, 3076) nicht aus reinen Zinksalzen, sondern erst nach Zusatz geringer Mengen anderer Metalle. Als am besten geeignet erwies sich ein Gehalt von Kupfer in Zinksulfid; weniger als $\frac{1}{10000}$ genügte, um eine prächtige, grüne Phosphorescenz zu erzeugen. Aber auch Silber, Blei, Wismuth, Zinn, Uran, Cadmium gaben gute Präparate, während Eisen, Nickel, Kobalt, Chrom negative Resultate lieferten. Ein eigenthümliches Verhalten zeigt das nach Zusatz von Mangan hergestellte Zinksulfid. Nach dem Belichten phosphorescirt es mit gelbrothem Lichte; Reiben oder Kratzen verursacht ein ausserordentlich starkes Leuchten, das sogar bei Tageslicht wahrgenommen werden kann. Selbst die zu unfühlbarem Pulver zerriebene Substanz phosphorescirt unter geringem Druck, z. B. beim Reiben mit dem Finger auf mattirter Glasplatte.

Zur Herstellung von Zinkweiss will Oettli (Ind. électrochim. 1904, 20) zwischen Zinkelektroden eine Lösung von Natriumsulfat der Elektrolyse aussetzen. Das gebildete Zinkhydroxyd wird geglüht(?).

Ultramarin.

Der Ofen zur Herstellung von Ultramarin von F. Prohn (D. R. P. Nr. 149203) hat eine Vorwärmzone A (Fig. 159 u. 160), eine Reaktionszone B und eine Abkühlungszone C. Die mit Thüren versehenen Abtheilungen A und C bestehen aus Eisen und sind mit Schamotte ausgekleidet. Die Reaktionsabtheilung B besteht aus starkem, dichten Schamotteretortenmaterial. An den Punkten a und a¹ sind Arretirungsvorrichtungen angebracht, um die unteren Tiegel entlasten zu können. Die Tiegel, welche die Punkte a und a¹ passiren, bleiben leer oder werden durch besondere Passstücke ersetzt. — Die Entleerung

geschieht mit Hilfe hydraulisch oder mit Pressluft getriebener Kolben oder auch mit Hilfe von Zahnstangen. Die Ultramarinegase werden durch eiserne Rohre zur Stelle der Verarbeitung (auf Schwefel oder Schwefelsäure)

Fig. 159.

E

Fig. 160.

geleitet. Der Porosität der Schamottieröhre *G* kann, wie bei der Leuchtgasfabrikation, durch einen regulirbaren Exhaustor oder auch durch einen Schornstein entgegengewirkt werden. Die Feuerung ist entweder directe Feuerung oder Generatorfeuerung. — Die Schamottieröhren *G* der Reactionszone *B* werden durch Gas- oder directe Feuerung *F* auf die gewünschte gleichmässige Temperatur gebracht. Die erste Füllung geschieht von unten durch Einsetzen der Tiegel in Abtheilung *C* und Heben in die Reactionszone *B* durch die Kolben des Hebewerks. Gleich darauf wird auch Abtheilung *A* gefüllt und dann die Thüren geschlossen. Die Ultramarinegase ziehen sich durch *E* (getrennt von den Feuergasen *H*) ab, u. U. unterstützt durch Exhaustor. Nach Beendigung der Reaction werden die Kolben gesenkt, wodurch die Tiegel mit fertigem Rohbrande aus *B* in die Kühlzone *C* und die in *A* befindlichen, durch Abgase vorgewärmten Tiegel in die Reactionszone *B* sinken. *A* wird gleich wieder gefüllt und hierauf die Thüren geschlossen. Zur Entlastung der Tiegel wird vor jeder Füllung bei *a* und *a*¹ die Arretirung eingeschaltet. Nach Beendigung auch dieser Füllung erfolgt die Entleerung der abgekühlten

Tiegel aus *C*, welches durch ein geringeres weiteres Senken des Kolbens erleichtert wird, während die oberen, in *B* und *A* befindlichen Tiegel durch die Arretirung gehalten werden. In steter Folge werden nun die Kolben wieder gehoben, die Arretirungen nach Beendigung des Brandes ausgeschaltet, die Tiegel in *B* und *A* gesenkt und *A* wieder gefüllt. Der aus den Tiegeln destillirende freie Schwefel ist gesondert aufzufangen. — Die Ultramaringase können auch, mitsammt dem freien Schwefel schon in dem Schachte selbst vollständig verbrannt werden.

Zur Herstellung von Ultramarin wird nach Ch. F. Cross (D. R. P. Nr. 156335) Kohle und Kieselsäure zugesetzt, welches billig und annähernd frei von schädlichen Bestandtheilen ist. Dieses wird erhalten durch Verkohlen besonderer kieselsäurereicher organischer Stoffe, wie insbesondere von Reishülsen oder von Schachtelhalmen (*Equisetaceen*) oder Abfällen von spanischem Rohr oder ähnlichen kieselsäurereichen Pflanzentheilen oder Pflanzen. Sehr geeignet ist z. B. eine Kohle, wie sie aus den Reishülsen unter Bedingungen, unter welchen noch 20 bis 30 Proc. organischer Substanz beim Verkohlen zurückbleiben, erhalten wird. Eine derartige Kohle enthält ungefähr 70 Proc. Kieselsäure neben etwa 20 Proc. organischer Substanz, der Rest besteht aus etwa 3 Proc. Wasser und sehr kleinen Mengen von Thonerde, Kalk, Magnesia und Phosphorsäure. Die kohlige Masse zerfällt leicht in ein ganz feines Pulver und bedarf nur einer für das Zusammenmischen mit den anderen Stoffen erforderlichen einmaligen Mahlung. Auch befindet sich die Kieselsäure in der Kohle in einem solchen Zustande, dass sie leicht von Alkali angegriffen wird. Zur Herstellung von Ultramarin wird die Kohle wie gewöhnlich mit Thonerde, Alkali und Schwefel gemischt; das Mischungsverhältniss wird entsprechend den Kohle- und Kieselguhrmengen, die in der bisher gebräuchlichen Mischung zu ersetzen sind, berechnet. So ergibt zum Beispiel folgende Mischung beim Glühen in der gewöhnlichen Weise ein gutes Blau:

Kohle	11 Th.
Kaolin	77 „
Schwefel	78 „
Soda, calcinirt	60 „
Reishülsenkohle	18 „
Schwefelnatrium	3 „

oder auch:

Kohle	11 „
Kaolin	77 „
Schwefel	80 „
Soda, calcinirt	60 „
Reishülsenkohle	25 „

Constitution des Ultramarins. P. Rohland (Z. angew. 1904, 609) meint, dass der farbtragende Stoff (es soll unentschieden bleiben, ob bei der Farbbildung die Polysulfide des Schwefels oder eine andere Schwefelverbindung oder der Schwefel noch selbst, vielleicht in

seiner blauen Modifikation in Betracht kommen) sich im Zustande der verdünnten festen Lösung mit den siliciumhaltigen Bestandtheilen der Grundmasse befindet.

Sonstige Verbindungen.

Pulvern und Reinigen von Flussspath. Nach Propfe & Cp. (D. R. P. Nr. 152 194) wird Flussspath mit Hilfe geeigneter Vorrichtungen erhitzt, jedoch ohne dass die Temperatur die Schmelztemperatur des Flussspaths erreicht. Es ist vortheilhaft, wenn die Erhitzung möglichst schnell stattfindet, denn je schneller das Mineral erhitzt wird, desto besser tritt der Zerfall in Pulver ein bez. desto besser und schneller trennt sich das Flussspathpulver von den stark mit Kieselsäure u. s. w. durchsetzten, durch Glühen nicht zerpulverungsfähigen Stücken. Das Glühen wird so lange fortgesetzt, bis eine herausgenommene Probe ergibt, dass der Zerpulverungsprocess stattgefunden hat bez. beendet ist. Alsdann unterbricht man den Glühprocess und lässt das so gewonnene Flussspathpulver abkühlen, um dann in bekannter Weise durch Siebe, Schüttelvorrichtungen o. dgl. das Pulver von den Stücken zu trennen. Die Bedeutung des Verfahrens liegt besonders darin, dass fast alle im Flussspath vorkommenden Verunreinigungen, insbesondere die bei der Fabrikation von Flusssäure störend wirkende Kieselsäure, von den reinen Flussspaththeilchen auf mechanische Weise getrennt werden können.

Gewinnung von Strontiumcarbonat aus Strontianrückständen. Nach F. Gärtner (D. R. P. Nr. 150 543) werden die Strontianrückstände mit einer äquivalenten Menge Magnesiumchlorid schwach geglüht. Dabei setzt sich das Magnesiumchlorid mit denjenigen Strontiumverbindungen, deren saurer Bestandtheil chemisch schwächer als Salzsäure ist, unter Bildung von Strontiumchlorid um; die dabei entstehenden Magnesiumverbindungen, wie kohlsaures bez. kieselsaures Magnesium und Magnesiumsulfid zersetzen sich in Folge ihrer geringen Haltbarkeit bei der hohen Temperatur in Magnesiumoxyd und freie Säure; die so frei werdende Kohlensäure entweicht, ebenso der entstehende Schwefelwasserstoff, während die frei werdende Kieselsäure in wasserunlöslicher Form bei der Masse verbleibt. Nach beendetem Glühen wird der Masse durch Auslaugen mit Wasser das Strontiumchlorid entzogen. Ungelöst bleiben das Magnesiumoxyd und die den Strontiumrückständen anhaftenden Verunreinigungen. — Aus dem so ausgelaugten Rückstand wird nun das Magnesium ausgelaugt, um das erhaltene Strontiumchlorid in Carbonat überzuführen und ferner, um damit wieder das Ausgangsmaterial zum Aufschliessen neuer Mengen von Strontianrückständen zu erhalten. Man versetzt die das Magnesiumoxyd enthaltenden Rückstände mit einer äquivalenten Menge Calciumchlorid und leitet Kohlensäure ein. Es bilden sich Magnesiumchlorid und Calciumcarbonat. — Das Magnesiumchlorid wird von dem Calciumcarbonat und

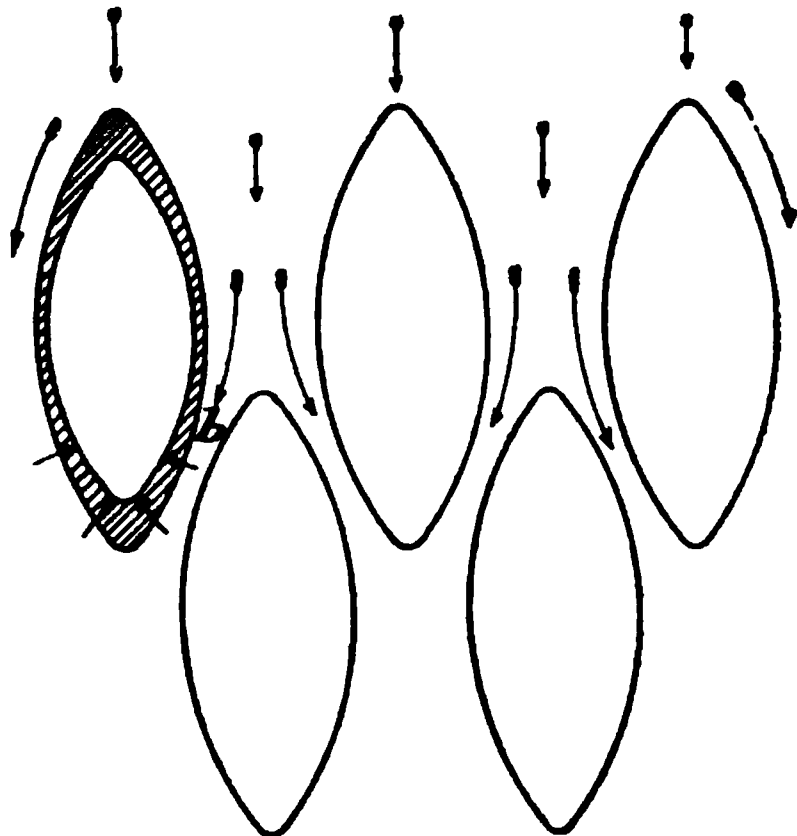
den Vereinigungen durch Filtration getrennt und mit der äquivalenten Menge Aetzkalk versetzt. Es bilden sich dabei Magnesiumoxyd und Calciumchlorid. Dieses Calciumchlorid dient in der angegebenen Weise zum Extrahiren des Magnesiums aus den ausgelaugten Rückständen, während das Magnesiumoxyd mit der erhaltenen Strontiumchloridlösung vereinigt wird. In diese vereinigte Lösung wird Kohlensäure eingeleitet, wobei bereits in alkalischer Lösung eine Umsetzung zwischen dem Magnesiumcarbonat und dem Strontiumchlorid stattfindet, indem sich Strontiumcarbonat abscheidet unter Rückbildung von Magnesiumchlorid. Das Magnesiumchlorid wird durch Filtration von dem Strontiumcarbonat getrennt und wird wieder zum Aufschliessen neuer Mengen von Strontianrückständen benutzt.

Die Herstellung von löslichen Barytsalzen, insbesondere von Barytsalpeter und Chlorbaryum geschieht nach G. Schreiber (D. R. P. Nr. 154 498) durch Umsetzung hochconcentrirter Baryumsulfhydratlaugen mit den Nitraten und Chloriden der Alkalien, des Ammoniums und des Calciums. Die Lösung von Baryumsulfhydrat, welche aus Schwefelbaryumlauge mittels Einleitens von Schwefelwasserstoff oder Kohlensäure erhalten wurde, wird im Vacuum concentrirt und in der Kälte mit einer dem vorhandenen Baryumsulfhydrat äquivalenten Menge Natronsalpeter, welcher in möglichst wenig Wasser gelöst ist, versetzt. Der ausgeschiedene, fein krystallisirte Barytsalpeter wird mittels Centrifuge von der Natriumsulfhydratlauge getrennt, mit Wasser oder reiner Lauge gedeckt und umkrystallisirt. — In ähnlicher Weise gestaltet sich die Fabrikation von Chlorbaryum aus Baryumsulfhydrat und Chlornatrium oder Chlorcalcium. — Anstatt die hochconcentrirten Lösungen von Baryumsulfhydrat und Natron- oder Kalksalzen in der Kälte zu vermischen, kann man auch die verdünnten Lösungen der Verbindungen miteinander vermengen und zusammen im Vacuum eindampfen. Diese Verdampfung ist nothwendig, um die Bildung von Polysulfaten bez. Polysulfiden zu verhüten. In dem Maasse, wie die Concentration der Lösung fortschreitet, scheidet sich das Bariumsalz theils im Vacuumverdampfapparat während des Kochens, theils nach dem Ablassen und Erkalten der Lauge zum grössten Theil aus, um alsdann von der letzteren in bekannter Weise getrennt zu werden. Auch in diesem Falle ist es nur die grosse Löslichkeit des reinen Baryumsulfhydrates, welche dessen glatte Umsetzung mit Natronsalpeter oder Chlornatrium ermöglicht.

Verfahren zur Darstellung von Baryumoxyd aus Baryumcarbonat und Kohle und von Cyaniden bez. Rhodanaten aus Gemischen von Kohle mit den Carbonaten, Hydroxyden u. s. w. bez. Sulfaten von W. Feld (D. R. P. Nr. 149 803) ist dadurch gekennzeichnet, dass das Brenngut in Kapseln von ovalem Querschnitt, welche zweckmässig aufrecht stehen, erhitzt wird. — Die Kapseln haben die Einrichtung, dass an der Spitze, die zunächst von den Feuergasen getroffen wird und wo eine Ueberhitzung des Brenngutes am leichtesten eintreten

kann, die Kapselwandungen verstärkt sind, wie bei Fig. 161 im Schnitt dargestellt ist. Hierdurch wird erreicht, dass die Wärme an der Vorderwand schwieriger in das Innere der Kapseln eindringt als an den Seitenwänden. In Folge dessen wird das Brenngut an der Vorderwand nicht so hoch erhitzt, wie es ohne Anwendung der Verstärkung der Kapselwand der Fall sein würde. Die Stärke der Vorderwände ist so zu wählen, dass das an der Vorderwand befindliche Brenngut annähernd gleich hoch erhitzt wird, wie das Brenngut in den anderen Theilen der Kapsel. Die Verstärkung der Rückwände der Kapseln vermeidet gleichfalls eine an dieser Stelle mögliche Ueberhitzung des Brenngutes, dessen Querschnitt hier geringer ist als an den

Fig. 161.



Seiten der Kapseln und somit der Durchdringung durch die Wärme, die im Ofen in Folge des Zusammenpressens der Feuergase an der in der Zeichnung mit *b* bezeichneten Stelle intensiver wirkt, geringeren Widerstand bieten würde. — Die Kapseln werden vortheilhaft so eingerichtet, dass sie aus einzelnen aufeinander passenden Theilen angefertigt werden, so, dass eine Anzahl aufeinander stehender Kapseltheile eine ganze von der Sohle bis zu dem Gewölbe des Ofens reichende Retorte bilden. Die oberste und unterste Kapsel können entweder mit einem festen Boden versehen sein oder auch durch Unter- bez. Auflegen eines ovalen Deckels verschlossen werden.

Thonerdehydrat. F. Russ (Z. anorg. 1904, 216) untersuchte die näheren Umstände beim Bayer'schen Verfahren. Wird in Natriumaluminatlaugen sog. krystallinische Thonerde eingerührt, so scheidet sich die Thonerde zum grössten Theile in der „krystallinischen“ Modification aus, während eine thonerdehaltige Natronlauge resultirt. Nach den Versuchen ist die Abscheidung von 3 Grössen gleichzeitig abhängig: 1. Von dem molecularen Verhältniss $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O}$, so dass bei gleicher Concentration Aluminatlaugen sich um so leichter zersetzen, je mehr sich das Verhältniss $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O}$ dem Grenzwerthe 1:1 nähert. 2. Von der Temperatur. Dabei macht sich der Einfluss der Temperatur dahin geltend, dass die Zersetzung der Lösung von obiger Zusammensetzung nur in der Kälte vor sich geht. Verdünnte Lösungen scheiden dagegen in der Hitze unter dem Einflusse der Hydrolyse colloidale Thonerde ab. 3. Von der Concentration, deren untere Grenze durch das spec. Gew. 1,17 ausgedrückt werden kann. Unterhalb dieser Grenze scheidet sich primär

colloidale Thonerde aus, die im Laufe der Zeit in die krystallinische Modification übergeht. Die Geschwindigkeit der Umwandlung ist von der Hydroxylconcentration abhängig. Bedingungen der rationellsten Ausbeute für das Verfahren von Bayer sind für das Verhältniss von Thonerde und Natriumoxyd $= 1:1,24$ bei einer Concentration von etwa 1,24 spec. Gew.

Die technische Verwendung der seltenen Erden. A. Wagner (Chem. Ind. 1904, 311) gibt eine kurze Uebersicht der bisherigen Vorschläge.

Die elektrolytische Darstellung dreiwerthiger Vanadiumsalze beschreibt A. Bultemann (Z. Elektr. 1904, 141).

Gewinnung eines für die Herstellung von Schwefelbädern geeigneten Präparates. Nach W. Matzke (D. R. P. Nr. 149 826) wird ein unzersetzt haltbares, leicht versandtfähiges, leicht zu handhabendes Präparat erhalten, wenn man Schwefelleber in Weingeist auflöst und mit ätherischen Oelen vermischt. Man kann auch so verfahren, dass man Schwefelleber in Nadelholzdestillaten auflöst und die Lösung mit Alkohol ausschüttelt.

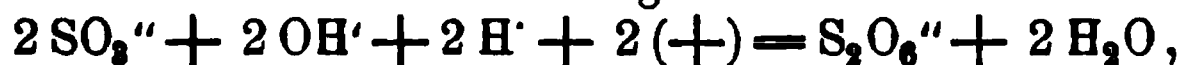
Normal zusammengesetzter Borax. Nach L. Spiegel (Chemzg. 1904, 750) kann Natriumtriborat unter Umständen aus wässrigen Lösungen, welche überschüssige Borsäure neben Biborat enthalten, auskrystallisiren; ein Präparat zeigt, dass gelegentlich das Triborat als Borax im Handel erscheinen kann. Thatsächlich scheint ein solches Vorkommniss aber äusserst selten zu sein.

Die Analyse von Natronwasserglas beschreibt P. Heermann (Chemzg. 1904, 879).

Elektrochemische Darstellung unterschweflig-saurer Salze. Nach K. Elbs und K. Becker (Z. Elektr. 1904, 361) ist zur Darstellung concentrirter Lösungen von Hydrosulfiden die rein chemische Reduction schwefligsaurer Salze geeigneter als die elektrolytische. Die Gewinnung fester Hydrosulfite gelingt durch kathodische Reduction einer Natrium-Zink-Bisulfitlösung; dieser Weg ist aber viel ungünstiger als der rein chemische. — Die Angaben des Pat. 125 207 von Frank sind in allen wesentlichen Punkten unrichtig; man kann nach den gegebenen Vorschriften weder das Calciumsalz, noch das Magnesiumsalz der unterschwefligen Säure in festem Zustande herstellen. — Verdünnte Lösungen von Natriumhydrosulfit lassen sich durch elektrolytische Reduction saurer schwefligsaurer Salze mit vorzüglicher Ausbeute gewinnen; wenn diese Lösungen von geringem Gehalte sofort zu Reductionswirkungen verwendet werden, also beispielsweise nur als Ueberträger der kathodischen Reductionswirkung dienen, so kann die elektrochemische Erzeugung von Hydrosulfiten vortheilhaft sein.

Die elektrolytische Oxydation der schwefligsauren Salze und die elektrochemische Bildung von Dithionat untersuchte A. Friessner (Z. Elektr. 1904, 266). Darnach findet bei der Elektrolyse des neutralen und alkalischen Alkalisulfits an der Kathode

keine Reduction, an der Anode bei mittlerer Stromdichte keine Sauerstoffentwicklung statt. Der Sauerstoff wird zur Oxydation des Sulfits zu Sulfat verbraucht. Daneben kann unter geeigneten Bedingungen auch Dithionat entstehen nach der Gleichung:



aus welcher auch hervorgeht, dass das zugleich mit dem an der Anode entstehenden Dithionat an der Kathode auftretende Alkali im Elektrolyten verbleiben muss. — In saurer, also Bisulfitlösung, konnte unter keinen Bedingungen Dithionat erhalten werden, sondern anodisch entstand ausschliesslich Sulfat. — Bei der Elektrolyse von Bisulfit ohne Diaphragma entsteht ausser Sulfat an der Anode, und Hydrosulfit an der Kathode auch Thiosulfat, wahrscheinlich ebenfalls kathodisch. — Die elektrolytische Dithionatbildung erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur bei einem Anodenpotential, welches über dem zur Sulfatbildung erforderlichen liegt. — Dieses zur Dithionatbildung erforderliche Potential kann am sichersten durch anodische Vorpolarisierung platinirter Anoden in Natronlauge erzielt werden und wird während der Sulfit elektrolyse schon durch mässige Stromdichte aufrecht erhalten, während sehr hohe Stromdichten in Folge Säurebildung an der Anode die Dithionatausbeute bis auf Null herabsetzen. — Je höher das durch Vorpolarisierung erzielte Anodenpotential, desto günstiger die Dithionatausbeute. — An glatter, auch ausgeglühter Anode findet immer Dithionatbildung statt. — An platinirter Anode wird nach kathodischer oder chemischer Depolarisierung bei gewöhnlicher Temperatur kein Dithionat gebildet. — Temperaturerhöhung begünstigt die Dithionatbildung unter Bedingungen, die bei Zimmertemperatur sonst nur Sulfat entstehen lassen. — An glatter Platinanode kann auch bei Temperaturen unter Null noch Dithionat entstehen. — Verschiedene Sulfitconcentrationen üben keinen wesentlichen Einfluss auf die Dithionatausbeute aus. — Die elektrochemische Dithionatbildung ist vergleichbar mit der Persulfat- und Percarbonatbildung. — Die Thatsache, dass nur aus alkalischer Sulfitlösung anodisch Dithionat entsteht, kann dahin gedeutet werden, dass nur SO_3'' -Ionen Dithionat bilden; damit stehen auch, soweit genauer erforscht, die rein chemischen Bildungsweisen dieser Salze im Einklang. — Reine Lösungen von Dithionat oder dessen freier Säure werden an der Kathode unter keinen Bedingungen verändert, an der Anode findet eine Oxydation zu Sulfat bis höchstens 3 Proc. statt.

Hydrosulfite untersuchten H. Bucherer und A. Schwalbe (Z. Elektr. 1904, 1447).

Die Darstellung des Natrium- und Calciumsalzes der hydroschwefligen Säure durch Elektrolyse bespricht kurz A. R. Frank (Z. Elektr. 1904, 450). Die Gewinnung von Natriumhydrosulfit geht durch Elektrolyse von Natriumbisulfit mit Diaphragma sowohl in concentrirten, wie auch in verdünnten Lösungen leicht vor sich, jedoch tritt nach Verbrauch von wenigen Ampèrestunden eine Zersetzung des gebildeten $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ein. Zunächst ist es wichtig, mit solchen

Bisulfitlaugen zu arbeiten, die neutral sind, oder doch nur einen geringen Ueberschuss an freier schwefliger Säure enthalten.

Verfahren zur Darstellung von Persulfaten durch Elektrolyse von Lösungen der entsprechenden Sulfate des Consortiums für elektrochemische Industrie und E. Müller (D. R. P. Nr. 155 805) ist dadurch gekennzeichnet, dass den zu elektrolysirenden Lösungen der Sulfate Verbindungen des Fluors zugesetzt werden. Während bei einer bei 15° durchgeführten Elektrolyse einer gesättigten Kaliumbisulfatlösung, der 5 Vol.-Proc. einer 50proc. Schwefelsäure zugesetzt wurden, bei einer Stromdichte von 0,15 Amp./qc mit 40 bis 50 Proc. Stromausbeute Persulfat gebildet wurde, stieg die Ausbeute bei Zusatz von

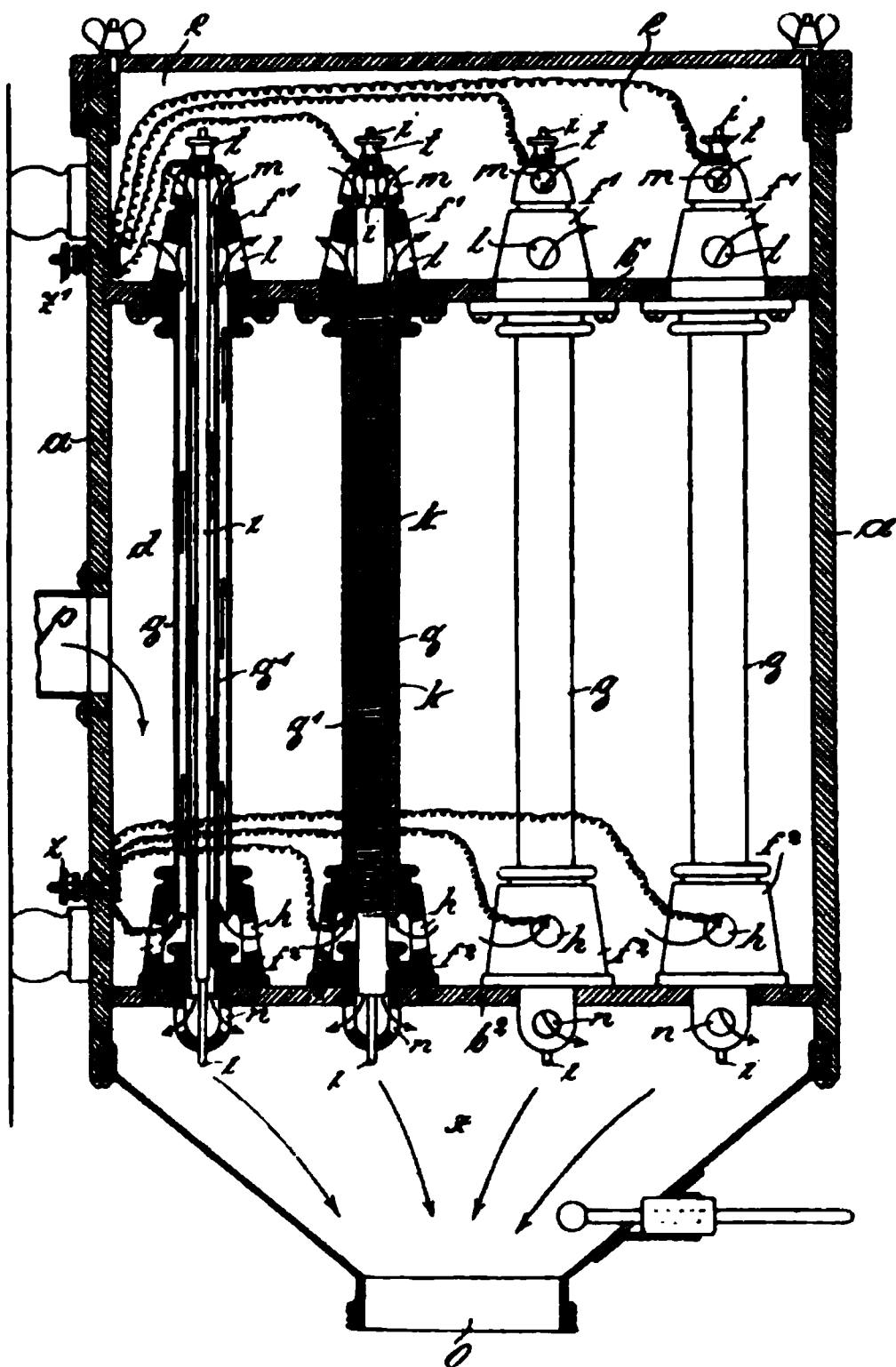
1 Vol.-Proc. 50proc. Flusssäure auf 60 Proc.					
5	"	"	"	"	69 "
10	"	"	"	"	77 "
20	"	"	"	"	80 "

Eine gesättigte Lösung von Glaubersalz, welche in Bezug auf freie Schwefelsäure etwa normal sauer war, liess sich unter denselben Bedingungen ohne Flusssäure mit höchstens 1 Proc. Stromausbeute in eine Lösung von Persulfat verwandeln. Bei Zusatz von 10 Vol.-Proc. HFl stieg dieselbe auf 25 Proc., bei 20 Vol.-Proc. Flusssäure auf 42 Proc. Hier wächst allerdings die Reduction zufolge der Leichtlöslichkeit des Natriumpersulfates und der dadurch gegebenen Anreicherung des letzteren bedeutend, so dass besondere Vorkehrungen getroffen werden müssen, um diese Reduction hintanzuhalten, wenn man die Oxydation zu Persulfat mit lohnender Ausnutzung der elektrischen Energie betreiben will. — Die Ausbeute von Ammoniumpersulfat bei der Elektrolyse einer neutralen Ammoniumsulfatlösung wird durch Fluor nicht wesentlich verändert, da dieselbe schon an sich ohne jeden Zusatz beträchtlich ist. Jedoch scheint bei Gegenwart von Fluor eine Entwicklung von Stickstoff nicht stattzufinden, wenn der Elektrolyt ammoniakalisch geworden ist. — Der Zusatz von Fluorverbindungen erweist sich in erster Linie werthvoll für die Darstellung des Kaliumpersulfates, indem sich dieses mit der gleichen Ausbeute wie das Ammoniumsalz erzeugen lässt. Man hat also nicht mehr nöthig, vom Ammoniumsalz auszugehen, dasselbe in Persulfat zu verwandeln, mit Kaliumcarbonat zu fällen und durch Schwefelsäure das Ammoniumsulfat zu regeneriren. Die Erzeugung von Kaliumsulfat ist vielmehr mit der neuen Methode ein ausserordentlich einfacher Process, indem man keines Diaphragmas bedarf und auch alle die Vorsichtsmaassregeln überflüssig werden, welche bei der Darstellung des Ammoniumpersulfates ohne Diaphragma beobachtet werden müssen. Das Kaliumpersulfat fällt während der Elektrolyse rein aus, und da die Fluorverbindungen während der Elektrolyse keinerlei Veränderungen unterliegen, so findet kein Verbrauch derselben statt; ihre Wirkung ist eine dauernde. — E. Müller (Z. Elektr. 1904, 776) berichtet über bez. Versuche.

Die Darstellung von hochconcentrirtem, chemisch reinem Wasserstoffsuperoxyd geschieht nach E. Merck (D. R. P. Nr. 152173) durch directe Destillation des aus Natriumsuperoxyd und Schwefelsäure erhaltenen Rohwasserstoffsuperoxydes ohne vorherige Entfernung des gelösten schwefelsauren Natrons. Es wird z. B. etwa 20procentige Schwefelsäure unter Umrühren nach und nach mit Natriumsuperoxyd in kleinen Portionen versetzt, während man für Abkühlung durch fließendes Wasser sorgt. Dabei scheidet sich das schwefelsaure Natron in kleinen Krystallen ab. Gleichzeitig steigt der Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd. Wenn die bestimmte Menge der Natriumverbindung eingetragen ist, trennt man das ausgeschiedene Sulfat durch Filtration von der Lösung. Dasselbe beträgt je nach Temperatur und Concentration, bei welcher man gearbeitet hat, $\frac{1}{3}$ bis $\frac{2}{3}$ der gesamten berechneten Menge. In Folge der hierdurch erzielten Volumenverminderung der Masse kann an der Grösse der Destillationsgefäße bedeutend gespart werden. Die filtrirte Lösung wird hierauf destillirt. Dabei scheidet sich bei zunehmender Concentration wieder festes schwefelsaures Natron ab. Dasselbe ist aber unschädlich und zersetzt das Wasserstoffsuperoxyd nicht, so dass man die gesamte Flüssigkeit über dem sich auscheidenden Salze abdestilliren kann.

Herstellung von Ozon. Nach W. Elworthy (D. R. P. Nr. 156531) sind in einen geschlossenen Behälter *a* (Fig. 162) zwei Böden *b¹b²* eingesetzt; in diesen Böden befinden sich eingesetzte Hauben *f¹/f²* aus Porzellan. Diese Hauben dienen dazu, je einen Metallstab aufzunehmen; alle Metallstäbe sind verbunden mit der einen Klemme eines elektrischen Stromkreises, und zwar entweder parallel oder hintereinander geschaltet. In der Zeich-

Fig. 162.



nung ist das erstere dargestellt; alle Drahtspiralen sind verbunden mit der anderen Klemme des betreffenden Elektrizitätserzeugers. Es dienen also die Muttern l bez. die Klemme x^1 zur Herstellung der einen elektrischen Verbindung, während zur Herstellung der anderen elektrischen Verbindung mit den Spiralen k die Klemme x dient. h n bez. m l sind die Oeffnungen für die Luftströme, welche wie folgt bei dem dargestellten Apparat geleitet werden. Die zu ozonisirende Luft tritt durch das Eingangsrohr p ein und damit in die Kammer d . Sie kann nur durch die Oeffnungen h den Raum zwischen der äusseren Glasröhre g und der inneren Glasröhre g^1 passiren, in welcher sich die Spirale k befindet; dort findet zwischen g^1 und k die elektrische Entladung statt und damit die Ozonisirung des Luftstromes. Der Luftstrom tritt dann durch die Oeffnungen l in die obere Kammer e und von dort durch die Oeffnungen m in die innere Glasröhre g^1 , umspült dabei den Stab i und wird zwischen i und g^1 durch die elektrischen Entladungen aufs Neue in seiner Gesamtheit ozonisirt. Der Austritt erfolgt durch die Oeffnungen n in der Kammer x , und bei o findet die Abführung der ozonisirten Luft statt. Man kann natürlich auch den Luftstrom zuerst durch das innere Glasrohr g^1 und dann um das innere Glasrohr g^1 leiten, indem man das Gas bei o und in die Kammer x zuerst eintreten lässt. Es ist dann p die Austrittsoeffnung.

Die Vorrichtung zur Elektrolyse von Wasser von P. Garuti (D. R. P. Nr. 157474) ist dadurch gekennzeichnet, dass eine

Fig. 163.

+

die Elektroden trennende, gelochte Scheidewand auf jeder Seite mehrere aneinander gelegte Metallgewebe oder feingelochte Metallplatten trägt, welche an ihrem oberen Theil ohne Dichtung verbunden sind, so dass zwischen ihnen die aus der Vereinigung der kleinsten von der Ionenströmung mitgerissenen Bläschen gebildeten grösseren Gasblasen durch ihren Auftrieb frei in den Gasraum über ihrer Zellenabtheilung aufsteigen können. — In diesen Apparaten werden die Elektroden aus den Wänden g (Fig. 163) der Zelle gebildet, und die Scheidewand c , welche die Mischung der Gase verhindert, ist mit einem nicht leitenden Material, wie z. B. Gummi oder Amiant, überzogen. Die vermittelst Gummiüberzug isolirten Schrauben h ermöglichen einen luftdichten Verschluss. Die Gase entweichen durch die beiden auf dem Apparat angebrachten Röhrchen i . Der Elektrolysator besteht aus Eisenblech und der Elektrolyt aus einer Alkalilösung.

Zur Herstellung von Sauerstoff aus Chlorkalk werden nach G. Jaubert (D. R. P. Nr. 157171) 60 Th. trockener Chlorkalk mit 350 Th. Wasser gemischt. Die Mischung wird in einen zur Gasentwicklung dienenden Apparat gebracht und darauf werden unter Umrühren 12 Th. Eisen- oder Mangansulfat und 3 Th. Kupfersulfat in

50 Th. Wasser gelöst hinzugefügt. Die Sauerstoffentwicklung beginnt sogleich, man befördert sie durch Umrühren von Zeit zu Zeit und sie ist in weniger als einer Stunde beendet. Es muss bemerkt werden, dass weder durch das Mangan- oder Eisensulfat allein, noch durch das Kupfersulfat allein eine merkbare Zersetzung selbst nach 24 oder 48 Stunden herbeigeführt würde.

Lagern und Versenden von Kohlensäure in fester Form. Nach Gebr. Heyl & Cp. und A. Wultze (D. R. P. Nr. 157403) zeigt Fig. 164 ein Gefäß, welches durch dicht abschliessende Verschlusskappen d und d^1 mittels der Verschlussbügel f und f^1 abgeschlossen werden kann. Dieses Gefäß ist mit einer doppelten Umkleidung versehen, und zwar einem inneren Hohlraum b und einer äusseren Wärmeschutzschicht c , welche letztere mit Wärmeisolirmasse beschickt ist. In dem Hohlraum b befindet sich constant eine Kältemischung, welche zweckmässig aus flüssiger Kohlensäure und Aether besteht. Die in dem Raum b stattfindende Verdunstung der Kältemischung sorgt für ständige Abkühlung des Rauminnern a , in welchem sich feste Kohlensäure befindet. g und g^1 sind Sicherheitsventile. In diesen Verdunstungsraum b ist eine kleine Saug- und Compressionsmaschine eingebaut, deren Kolben-
gestänge i durch eine dicht schliessende Stopfbüchse p von aussen durch das Getriebe e bewegt wird. Diese Maschine saugt beständig die sich aus der Aetherkohlensäuremischung entwickelnden Dämpfe durch das Rohr k bei l an, um sie zu comprimiren und in verflüssigtem Zustande durch die Düse m wieder dem Verdunstungsraum zuzufahren. Es genügt eine ganz geringe Kraft, um für die ständige Regenerirung des Kältemittels und für die ständige Abkühlung des Raumes a und damit für eine verlustfreie Lagerung der festen Kohlensäure in dem Raum a zu sorgen. Durch einen Stempel, der schematisch durch das Gestänge $o-n$

Fig. 164.

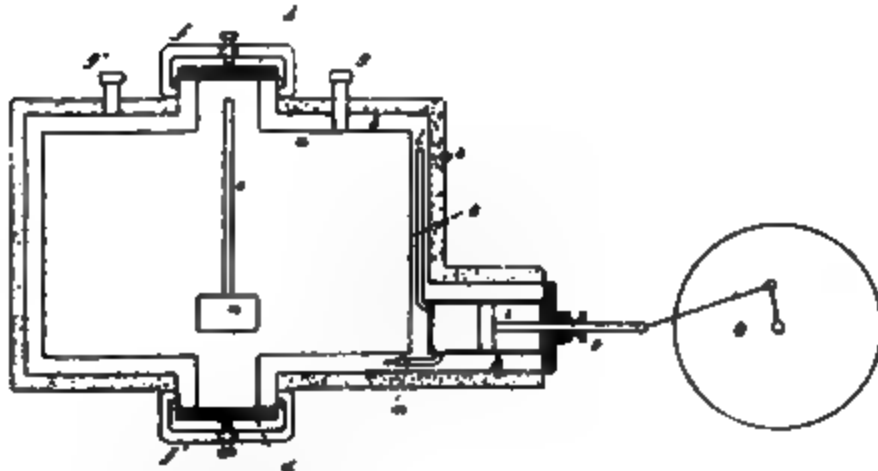


Fig. 165.

dargestellt ist, wird von einem Ansatzstutzen des Raumes a die feste Kohlensäure in beliebigen Mengen nach aussen befördert. Sie lässt sich durch diesen Stempel z. B. in druckfeste Stahlflaschen (Fig. 165) in der Weise überführen, dass man sie in festem Zustande durch Druck in die

Flaschen hineinstampft. Die Stahlflasche selbst ist am Boden z. B. mit einer ovalen, drehbaren Verschlussplatte versehen, welche durch den Innendruck der Kohlensäure abgedichtet wird. Diese Flaschen werden bei der Füllung ebenfalls mit einer doppelten Umhüllung versehen, einer äusseren Wärmeschutzhülle *b* und einem inneren Hohlraum *g*, welcher mit einer Kältemischung beschickt wird. Auch hier werden durch das Rohr *f* die sich aus der Kältemischung entwickelnden Dämpfe einem kleinen Compressor *c d* zugeführt und durch die Düse *h* in verflüssigtem Zustande wieder in den Verdunstungsraum gedrückt. Die Verwendung der in dieser Weise beschickten Flaschen erfolgt dann genau wie die der mit flüssiger Kohlensäure gefüllten Stahlflaschen des Handels.

Verwendung und Herstellung von Kohlensäure bespricht B. Harperath (Z. Ingen. 1904, 903). Die Firma Rommehöller, A.-G., erzeugt zur Zeit die meiste Kohlensäure in Deutschland, und allein in dem Hauptwerke in Herste, das drei grosse Kohlensäurequellen enthält, können in 24 Std. rd. 40 t flüssige Kohlensäure hergestellt werden. Die Gesamtmenge der heute in Deutschland in rd. 50 Fabriken hergestellten flüssigen Kohlensäure beläuft sich auf ungefähr 16 bis 17000 t jährlich, gegen 3000 t, die 1891 von 23 Fabriken hergestellt wurden.

Die Herstellung von Kohlensäure aus Magnesit durch Erhitzen auf 700° empfiehlt Peters (das. S. 904). Die gewonnene Kohlensäure deckt selbst beim Verkauf zu einem Preise von 4 bis 5 Pfg./kg die Betriebskosten der Magnesitwerke, ist daher so billig, wie sie kein anderes Verfahren herstellen kann. Aus diesem Grunde haben die Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co. in Leverkusen eine Magnesitanlage zur Gewinnung der Kohlensäure erbaut. Die Anlage besteht aus 3 Öfen und 6 Retorten, ferner Einrichtungen zum Transport, Zerkleinern, Trocknen und Erwärmen des rohen Magnesits. Die gewonnene Kohlensäure ist sehr rein.

Die Herstellung comprimierter Gase, besonders flüssiger Luft bespricht Jacobi (Z. Ingen. 1904, 1780).

Untersuchung flüssiger Kohlensäure. Nach R. Woy (Z. öffentl. 1904, 295) gibt die besten Resultate die Analyse des nach kurzem Öffnen des Ventils entweichenden Gases. Sie gibt mit grosser Annäherung den richtigen Durchschnittswerth des Flascheninhaltes an Kohlendioxyd. Es ist keineswegs richtig, die Flasche erst theilweise zu entleeren, da unter Umständen ganz willkürliche Werthe gefunden werden. Die Abnahme des Luftgehaltes ist eine gleichmässige und zwar derartig, dass erst das letzte Drittel des Flascheninhaltes über 99 Proc. der Kohlensäure enthält.

Wasser.

Filtrirtes Elbwasser, Leitungswasser der Stadt Altona enthielt nach A. Reinsch (Bericht für 1903) mg im Liter:

rohre in Folge Ablagerung von Kieselsäure, zwei andere durch Bildung von Zuckerkohle aus zuckerhaltigem Wasser.

Kesselsteinbildungen. A. Goldberg (Chemzg. 1904, 639) bestimmte als wesentlichen Bestandtheil einer Ablagerung in einem Kessel Brucit-Magnesiumhydroxyd. Es werden noch die Analysen von 3 Kesselstein- und Schlammproben derselben Kessel gegeben; z. B.

	Kesselstein	Kesselschlamm bei 110° getrocknet
Gewichtsverlust bis 180°	0,03 Proc.	0,37 Proc.
Gesamtglühverlust	1,32 „	19,06 „
Unlösliches	0,26 „	20,95 „
Eisenoxyd und Thonerde	0,51 „	22,59 „
Kalk	40,62 „	5,14 „
Magnesia	0,40 „	25,29 „
Schwefelsäure	57,77 „	6,56 „
Kohlensäure	0,02 „	4,58 „

In einem anderen Falle hatten Speisewasser und Kesselwasser nach längerem Betriebe folgende Zusammensetzung (mg im Liter):

	Speisewasser	Kesselwasser
Trockenrückstand 110°	263	4104
Glührückstand	210	2838
Kieselsäure	9	85
Eisenoxyd und Thonerde	0	10
Kalk	52	241
Magnesia	22	486
Schwefelsäure	76	257
Chlor	33	883
Gebundene Kohlensäure	1	0

Die innere Verrostung von Dampfkesseln will J. Reischke (Z. Bayer. Rev. 1894, 29) auf elektrische Ströme verschieden zusammengesetzter Bleche zurückführen. — C. Cario (M. Prax. Dampfk. 26, 1038) bezweifelt dieses.

Corrosion von Kesselblech. Nach W. R. Whitney (J. phys. Chem. 1903, 394) ist die CO_2 für die Eisenauflösung nicht erforderlich, spielt aber bei Dampfkesseln oder Heisswasseranlagen eine bedenkliche Rolle. In dem heissen Wasser wird die CO_2 ausgetrieben und bildet im Condenswasser, entsprechend der Gleichung



ein saures Carbonat. Dieses kommt wieder in den Kessel zurück und wird da durch die Hitze wieder vollkommen in Eisenoxyd und CO_2 zerlegt. Das CO_2 wandert wieder zu dem Condenskessel, greift dort an derselben Stelle das Eisen an, kehrt wieder als Eisendicarbonat zurück u. s. f.

Die hygienische Beurtheilung des Wassers bespricht geschichtlich E. Grahn (J. Gasbel. 1904, 973), — A. Gärtner (das. S. 757) die Hygiene der Wasserversorgung.

Beurtheilung von Wasser. Bömer (Z. angew. 1904, 930) stellt folgende Leitsätze auf: 1. Die chemische Analyse des Wassers behält nach wie vor ihre volle Bedeutung; dies trifft zunächst zu für ein Wasser (Quell-, Grund- oder Oberflächenwasser), welches für allgemeine Wasserversorgungen dienen soll; denn für diesen Zweck kommt nicht allein die Verwendung als Trinkwasser in Betracht, sondern auch die für gewerbliche Betriebe, und in letzter Hinsicht ist die chemische Untersuchung wichtiger als die bakteriologische, ganz abgesehen davon, dass die chemische Zusammensetzung eines Wassers auch von grosser Bedeutung für dessen Beurtheilung als Trinkwasser ist. — 2. Für die Beurteilung der Wirkung einer Wasserreinigungsanlage, insonderheit durch Filtration, oder einer zeitweisen eigenartigen Verunreinigung einer Wasserversorgungsquelle durch plötzliche Regengüsse oder dergleichen Ereignisse ist die bakteriologische Untersuchung des Wassers zwar empfindlicher als die chemische Untersuchung, indess kann letztere ohne Zweifel auch für diese Fälle gute Dienste leisten. — 3. Alle offensichtlichen Verunreinigungen von Wasserversorgungsquellen verbieten sich von selbst; für solche Verunreinigungen jedoch, welche nicht offensichtlich, sondern durch unterirdische Zuflüsse erfolgen, ist die chemische Analyse: a) in den Fällen, wo die Verunreinigungen aus organischen, stickstoffhaltigen, fauligen oder fäulnissfähigen Stoffen aus menschlichen Wohnungen oder Ortschaften und aus technischen Betrieben bestehen, bei Grund- und Brunnenwasser in 4 bis 5 m und mehr Tiefe, wenn es sich um normalen bindigen Boden handelt, zuverlässiger als die bakteriologische Untersuchung; b) in den Fällen, wo es sich nur um Verunreinigungen vorwiegend mineralischer Art handelt, einzig maassgebend. — 4. Es empfiehlt sich zwar, überall auf eine richtige und sachgemässe Einrichtung der einzelnen Wasserversorgungsquellen zu achten und mangelhafte Einrichtungen dieser Art zu beseitigen; indess ist es durch eine blossе Ortsbesichtigung nur möglich, dies festzustellen und weiter, ob offensichtliche Verunreinigungen stattfinden; die unterirdisch vor sich gehenden Verunreinigungen geben sich durch eine Augenscheinnahme allein nicht kund; auch genügen zu deren Feststellung nicht einige qualitative Reactionen, auch nicht die Ermittlung der Anzahl der Bakterienkeime; über diese Art Verunreinigungen kann nur eine ganz genaue quantitative chemische Analyse des Wassers Aufschluss geben. Alle Aeusserungen und Verordnungen (z. B. die in der Dienstanweisung für die preussischen Kreisärzte vom 23. März 1901, Nr. 3), wonach der Schwerpunkt der Beurtheilung eines Wassers weniger auf die chemische und bakteriologische Untersuchung von Wasserproben als auf die örtliche Besichtigung gelegt werden soll, sind aus wissenschaftlichen wie praktischen Gründen unhaltbar und verwerflich. — 5. Die örtliche Besichtigung einer Wasserversorgungsquelle ist durchaus erwünscht und in allen besonders wichtigen Fällen nothwendig; der Arzt besitzt dazu indess gewiss keine grössere Befähigung als der Chemiker oder Hydrotechniker, ausgenommen jene Fälle, in welchen eine Infection mit den Erregern

menschlicher Infektionskrankheiten vorliegt oder vorliegen soll; diese Fälle kommen indess seltener in Betracht, als gegenwärtig angenommen wird. Jedenfalls soll die Ortsbesichtigung und Probeentnahme von dem ausgeführt werden, der auch die maassgebende Untersuchung auszuführen hat. — 6. Die chemische Analyse eines Wassers hat nur dann einen wirklichen und vollen Werth, wenn sie sich auf alle jeweilig in Frage kommenden Bestandtheile des Wassers erstreckt, und die Ergebnisse eine sinn- und sachgemässe Erklärung finden ¹⁾. Emmerich wies nach, dass der bakteriol. Prüfung des Trinkwassers von einigen Fällen abgesehen, z. B. der Entscheidung der Frage, ob das Wasser der Träger einer Infektionskrankheit sei, nur wenig Werth beizumessen sei.

Wasseruntersuchung. H. Grosse-Bohle (Z. Unters. 6, 969) empfiehlt Proben von leicht veränderlichem Wasser mit Chloroform haltbar zu machen. Flusswasser enthält meist 1 bis 3 mg Salpetersäure.

Eisen und Mangan im Wasserleitungswasser. Nach E. v. Raumer (Z. anal. 42, 590) beruht die Fähigkeit von *Crenothrix polyspora* aus eisenhaltigem Wasser das Eisenoxyd in unlöslicher Form als braune flockige Massen abzuscheiden, nur auf dem Vorhandensein von Eisen an organische Substanzen, wie Humussäure u. s. w., gebunden. Dieses, sowie die organischen Substanzen des Wassers sind die alleinigen Lebensmittel für den Pilz. Der *Crenothrix*gefahr kann daher nicht durch einfache Durchlüftung des Wassers und Entfernung des an Kohlensäure gebundenen Eisens vorgebaut werden. Eine Bestätigung für diese Ansicht liefert die Thatsache, dass Quellwasserleitungen von der *Crenothrix*plage gewöhnlich befreit sind, während bei dem an organischen Substanzen reicheren erbohrtem Grundwasser die *Crenothrix*vegetation sich meistens bemerkbar macht. An einigen untersuchten Wassern konnte auch ein erheblicher Gehalt an Mangan festgestellt werden. Hierbei zeigen sich ähnliche Erscheinungen wie beim Eisen, die Ausscheidungen werden durch einen der *Crenothrix* ähnlichen Pilz hervorgerufen. Eine in einem eisernen Wasserleitungsrohr abgesetzte 10 bis 12 mm dicke Schicht enthielt 4,18 Proc. Mn_3O_4 .

***Crenothrix polyspora* in Brunnenwässern.** A. Beythien (Z. Unters. 1904, 215) meint, dass die Fadenbakterien nicht nur, wie v. Raumer annimmt, bei den manganreichen Ausscheidungen der Leitungsröhren eine Rolle spielen, sondern dass ihr Wachsthum geradezu durch den Mangangehalt des Wassers gefördert, wenn nicht gar bedingt wird. — C. A. Neufeld (das. S. 478) meint, dass es sich in diesen Fällen von Manganausscheidung in Wässern nicht um *Crenothrix Kühniana* (*polyspora*), sondern um *Crenothrix manganifera* handelt.

Zerstörung von Wasserleitungsröhren. Nach M. Freund (Z. angew. 1904, 45) war ein Eisenrohr theilweise in eine graphitartige Masse folgender Zusammensetzung verwandelt:

1) Vgl. F. Fischer: Das Wasser, seine Verwendung, Reinigung und Beurtheilung, 3. Aufl. (Berlin 1902), S. 474.

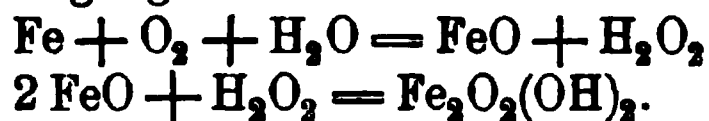
	Freies Eisen	10,4
$\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_8$	Eisenoxydulphosphat	37,1
FeSiO_3	Eisenoxydulsilicat	44,0
	Kohlenstoff	8,1

Das unangegriffene Eisen enthielt 2,7 Proc. Silicium und 1,9 Proc. Phosphor. Eine andere Masse hatte folgende Zusammensetzung:

Eisen	16,9
Mangan	0,7
Eisenoxydulphosphat	30,58
Eisenoxydulsilicat	42,79
Kohlenstoff	8,5
Schwefel	0,37

Rinck (Z. angew. 1904, 517), H. Koch (das. S. 518) und Klöber (J. Gasbel. 1904, 551) besprechen ähnliche Fälle, welche anscheinend auf elektrische Localströme zurückzuführen sind.

Das Rosten des Eisens wird nach W. R. Dunstan (Proc. Chem. 1903, 150) wesentlich durch Wasserstoffsuperoxyd bedingt. Die Zusammensetzung des Eisenrostes wird durch die Formel $\text{Fe}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$ ausgedrückt. Der Vorgang des Rostens soll sich wie folgt abspielen:



Nach G. T. Moody (das. S. 157) ist Kohlensäure wesentlich dabei betheiligt.

Die Enteisungsanlagen der Hannoverschen Wasserwerke beschreibt Bock (J. Gasbel. 1904, 1104). Das Wasser in dem Hauptbrunnen des Ricklinger Werks enthält:

Minimal 0,05 mg im Liter FeO und 0,12 mg im Liter MnO,
Maximal 0,98 „ „ „ „ „ 0,65 „ „ „ „

und gleichzeitig auftretend:

Minimal 0,31 mg FeO + MnO,
Maximal 1,23 „ FeO + MnO.

Städtische Wasserversorgungen mit Enteisungsanlagen zeigen meist einen wesentlich höheren Gehalt, so hat:

Leipzig	3,1	mg im Liter FeO
Halle	1,5 bis 3,0	„ „ „ „
Kiel	2,0 „ 2,5	„ „ „ „
Braunschweig	3,9	„ „ „ „

ein geringer Mangangehalt ist in Halle festgestellt. Andere Wasserwerke haben Wasser mit ähnlichem Gehalt an FeO wie hier an $\text{FeO} + \text{MnO}$, ohne dass bisher Anlagen für die Entfernung des Eisens bestehen. — Untersuchungen der Ricklinger Hauptbrunnen auf Sauerstoff- und Kohlensäuregehalt haben im Mittel ergeben:

3,05 cc Sauerstoff bei 0° und 760 mm Druck
29,16 „ Kohlensäure „ „ „ „ „

Im Jahre 1898 vorgenommene Aufgrabungen bis auf das Sammelrohr haben ergeben, dass die beim Bau als Schutz gegen Sandeintritt um

das Rohr hergestellte Packung aus Sandsteinkleinschlag vollkommen mit einem dunkelbraunen Ueberzug an Eisen- und Manganoxydschlamm überzogen ist, ohne indess den Eintrittsquerschnitt zu verengen. Ebenso finden sich an den Saugrohren, die in den Brunnen hängen, Abscheidungen von Oxydschlamm vor, die öfter entfernt werden müssen. Mehr oder weniger stark auftretend finden sich solche Erscheinungen bei allen Anlagen mit eisenhaltigem Wasser, und nicht nur bei Brunnen mit offenem Wasserspiegel, sondern auch bei den bekannten Rohrbrunnen von geringer Weite, die vollkommen geschlossen sind und keine directe Verbindung mit der Aussenluft haben. — Die Enteisungsversuche erstreckten sich während einer Zeitdauer von zwei Jahren auf Prüfung der gebräuchlichen Verfahren und eines in der Praxis bis dahin noch nicht ausgeführten Druckfilters, das mit einfachen Füllmaterialien wie Kleinkoks, Perlkies und Holzwolle betrieben wurde. Da der Einbau der Enteisungsanlage in ein vorhandenes Werk zu erfolgen hatte, so war einem Druckfiltersystem der Vorzug zu geben, wenn es die Hauptforderung ebenso erfüllte, wie die üblichen Verfahren, dass es ein Wasser liefert, das beim Stehen unter Luftzutritt keine Ausscheidungen von Eisen und Mangan mehr gibt. Diese Forderung haben alle nachstehend aufgeführten Versuche erfüllt, wenngleich nach den chemischen Analysen die proc. Abnahme an gelöstem Eisen und Mangan bei den verschiedenen Verfahren verschieden ausgefallen war. — Eine Versuchsanlage mit besonderer Belüftung, welche $2\frac{1}{2}$ Monate lang betrieben und wöchentlich durch chemische Untersuchungen untersucht wurde, war dreitheilig derart ausgeführt, dass der erste Theil nach dem Charlottenburger Vorbild mit Ziegelsteinrieseler, ein zweiter in gleichen Ausmaassen mit Eisendrehspänen betrieben wurde, in der Annahme, dass dieses Material durch grössere Affinität zum Eisen und Mangan den Erfolg erhöhen könnte und ein dritter Theil als Körting'sche Streudrüse mit einer Tagesleistung von 33 cbm bei 2 bis $2\frac{1}{2}$ m Steighöhe in Betrieb gehalten wurde. Das Rohwasser hatte im Mittel von 10 Analysen einen Gehalt von

$$\begin{array}{r} 0,323 \text{ mg im Liter FeO} \\ 0,294 \text{ „ „ „ MnO} \\ \hline 0,617 \text{ mg im Liter FeO + MnO.} \end{array}$$

Das Filtrat zeigte noch gelöst beim :

	Backstein-Rieseler hinter dem Filter	Eisenspan-Rieseler hinter dem Filter	Streudüse hinter dem Filter
FeO	0,185	0,179	0,083
MnO	0,221	0,219	0,206

also Abnahmen von:

FeO	0,138	0,144	0,240
MnO	0,073	0,075	0,088
im Mittel	0,231 = 40 Proc.	0,219 = 35 Proc.	0,328 = 54 Proc.

Der Streudüsenversuch ist alsdann mit zwei parallel in 1 m Abstand betriebenen Düsen mit 4 und 5 m Druckhöhe vor der Düse 70 Tage lang

fortgesetzt und hat bei einer Beanspruchung mit zusammen 60 cbm in 24 Stunden ergeben bei einem Rohwasser im Mittel von 11 Analysen (mg im Liter):

	FeO = 0,267	MnO = 0,282
im Filtrat	„ = 0,128	„ = 0,141
also Abnahme	FeO = 0,139	MnO = 0,141
in Proc.	= 50 Proc.	= 50 Proc.

Ein nach dem Vorbild der Kieler Anlage aufgebauter Koksrieseler mit nachfolgender Schnellfiltration, so dass 1 qm Filter täglich mit etwa 80 cbm in 24 Stunden betrieben wurde, ergab in einem 7 Monate dauernden Betrieb als Ergebnisse:

Rohwasser im Mittel	FeO = 0,314 mg	MnO = 0,234 mg
Filtrat	„ = 0,120 „	„ = 0,137 „
Abnahme	FeO = 0,194 mg	MnO = 0,097 mg
in Proc.	= 60 Proc.	= 41 Proc.

Es sind dann Versuche mit Druckfiltern ohne zuvorige besondere Belüftung durchgeführt und so betrieben, dass die Drucksteigerung des Füllmaterials ein Maass von 4 m nicht überstieg. Das Filtrat entsprach auch bei diesen Apparaten der zu stellenden Hauptforderung, dass es beim Stehen an der Luft völlig klar und farblos blieb. — Ein Versuchsapparat von Büttner & Meyer nach System Linde & Hess mit 25 cbm stündlicher Leistung einen Monat lang betrieben ergab:

Rohwasser im Mittel	FeO = 0,31 mg	MnO = 0,18 mg
Filtrat	„ = 0,18 „	„ = 0,13 „
Abnahme	FeO = 0,13 mg	MnO = 0,05 mg
in Proc.	= 50 Proc.	= 27 Proc.

Ein Druckfilter-Versuchsapparat von 50 cm Weite, 1,25 m hoch mit Perlkies gefüllt, mit 10 bis 5 cbm stündlicher Leistung betrieben:

Rohwasser im Mittel	FeO = 0,36 mg	MnO = 0,19 mg
Filtrat	„ = 0,24 „	„ = 0,13 „
Abnahme	FeO = 0,12 mg	MnO = 0,06 mg
in Proc.	= 35 Proc.	= 30 Proc.

Ein Druckfilter-Versuchsapparat von 150 mm Weite und 4 m Höhe mit Koks von Taubeneigrösse, mit 10 bis 5 cbm Leistung pro qm und Stunde betrieben:

Rohwasser im Mittel	FeO = 0,344 mg	MnO = 0,154 mg
Filtrat	„ = 0,120 „	„ = 0,077 „
Abnahme	FeO = 0,224 mg	MnO = 0,077 mg
in Proc.	= 65 Proc.	= 50 Proc.

Ein Druckfilter-Versuchsapparat von 50 cm Weite, zeitweise in 2 m Höhe, zeitweise in 1 m mit gepresster Holzwole angefüllt, mit einer Beanspruchung von 20 cbm pro qm und Stunde und zeitweiser Rückspülung betrieben, um den Widerstand nicht über 4 m zu steigern. Der Apparat hat in einem vier Monate langen Betriebe als Mittel von 12 Analysen ergeben:

Rohwasser im Mittel	FeO = 0,36 mg	MnO = 0,20 mg
Filtrat	„ = 0,13 „	„ = 0,13 „
Abnahme	FeO = 0,23 mg	MnO = 0,07 mg
in Proc.	= 60 Proc.	= 35 Proc.

Fasst man die Ergebnisse zusammen, so zeigt sich bei allerdings nicht ganz übereinstimmenden Leistungen pro qm und Tag berechnet:

Backsteinrieseler und Filter	= 40 Proc.
Koksrieseler und Filter	= 50 „
Strendüsenrieseler und Filter	= 50 „
Druckfilter Linde-Hess	= 35 „
Druckfilter mit Holzwolle	= 48 „

Das Holzwolldruckfilter ergab danach bei wesentlich grösserer Leistung pro Einheit nahezu den gleichen Erfolg wie das Koksrieselsystem, das von den Belüftungsverfahren die grösste Abnahme zeigte. — Um volle Klarheit darüber zu erhalten, ob dieser günstige Erfolg nur durch die localen Verhältnisse eintrat und bei anderen eisenhaltigen Wassern, die unter ungünstigeren Verhältnissen dem Untergrunde entnommen werden, nicht gezeitigt wird, wurden in verschiedenen Städten Versuche angestellt, die nachstehende Ergebnisse hatten: Beim Gaswerk Wyk in Kiel: Druckfilter mit Holzwolle, 0,50 m weit, 1 m hoch, mit einer mittleren stündlichen Beanspruchung von 10 cbm, im Sommer 1903 installiert und seitdem betrieben, ergab:

Rohwasser	Fe = 1,2 mg und 1,20 mg
Filtrat	„ = 0,4 „ „ 0,20 „
Abnahme	„ = 0,8 „ „ 1,00 „
	= 65 Proc. = 85 Proc.

Das gefilterte Wasser blieb klar und bildete keinen Absatz mehr. Das Rohwasser wird aus einem Rohrbrunnen direct durch das kurze Pumpensaugrohr entnommen. — Beim Wasserwerk Peine: Druckfilter mit Holzwolle, 0,50 m weit, 0,9 m hoch, mit einer Beanspruchung von 20 cbm pro qm und Stunde, ergab:

Rohwasser	Fe = 1,68 mg und 1,12 mg
Filtrat	„ = 0,40 „ „ 0,15 „
Abnahme	„ = 1,28 „ „ 0,97 „
	= 80 Proc. = 85 Proc.

Das Rohwasser wird durch eine etwa 70 m lange Saugleitung einem 60 cm weiten Rohrbrunnen entnommen. Auch hier konnte in keinem Falle beobachtet werden, dass sich noch Eisen, auch nach längerem Stehen, ausschied oder das Filtrat sich trübte. — Bei Wasserwerk Vegesak: Holzwolldruckfilter von 40 cm Weite, 0,75 m hoch gefüllt, mit 20 cbm pro qm und Stunde beansprucht, ergab:

Rohwasser	0,569 mg Fe und 0,751 und 0,475 und 0,502
Filtrat	0,194 „ „ „ 0,109 „ 0,088 „ 0,133
Abnahme	0,375 mg Fe und 0,642 und 0,387 und 0,369
	= 60 Proc. 65 Proc. 80 Proc. 70 Proc.

Das Rohwasser wird aus 4 Stück Rohrbrunnen von 60 cm Weite durch vier Saugrohrleitungen von 10 bis 40 m Länge angesaugt. — Das Holzwolldruckfilter erfüllt danach die an eine Enteisungsanlage zu stellende Hauptforderung unter den verschiedensten Rohwasser-Verhältnissen, so lange der Eisengehalt ein niedriger ist. Der Vorgang der Enteisung in dem Holzwolldruckfilter ist der gleiche wie bei den bekannten Verfahren, nur fällt hier die besondere Belüftung weg, da das Förderwasser vorher so viel Sauerstoff auf natürlichem Wege in inniger Vermischung aufgenommen hat, als zur Ueberführung des Oxyduls in das unlösliche Oxyd nöthig wird. — Kommt das Wasser in die Druckfilteranlage, die eine überaus grosse Reibungsfläche und eine ebensolche Oberfläche besitzt, so wird durch die Rauheit des Filtermaterials die Kohlensäure des Wassers ausgelöst und auf der Oberfläche der Holzwolle verdichtet, der Sauerstoff kommt zur Wirkung und fällt unlösliches Eisenhydroxyd aus. — Für das städtische Wasserwerk kam eine Anlage für 33 000 cbm Leistung in 24 Stunden in Frage; es wurden Projecte nach den verschiedenen Verfahren ausgearbeitet und der Baukostenbedarf festgestellt bei:

Holzwoll-Oxydationsdruckfilter auf	105 000 Mk.
Zinnoxid-Druckfilter von Büttner & Meyer	195 000 „
Brauneisenstein-Druckfilter von Dr. Helm	260 000 „
Koksrieseler mit Grobfiltration	300 000 „
Koksrieseler mit Kröhnke-Schnellfilter	370 000 „

Die Holzwoll-Oxydationsfilteranlage ist als die billigste und für die örtlichen Verhältnisse einfachste ausgeführt und seit nunmehr sechs Monaten zur vollsten Zufriedenheit in Betrieb. Für die Höchstleistung von 33 000 cbm sind 32 Kessel von 1,50 m Weite und 2 m Höhe vorgesehen, von denen zwei als Reserve dienen sollen und noch nicht aufgestellt sind. Der Einbau in die vorhandenen beiden Druckleitungen ist so erfolgt, dass auf jedes Druckrohr 16 parallel geschaltete Kessel kommen. Der Wasserzulauf findet von oben, der Ablauf unten statt. Jeder Kessel ist am tiefsten Punkte mit einer Entleerung vorgesehen, ferner mit einer Rückspülvorrichtung und mit abnehmbarem Deckel ausgestattet. Die Holzwolle ist zunächst in zwei Lagen von 70 cm auf Holzrosten derart eingebaut, dass nach Abnahme des Deckels jede Lage herausgehoben und bequem gereinigt werden kann. Die vorgesehene dritte Holzwolllage hat sich nicht als nothwendig erwiesen. Der Betrieb ist ein ununterbrochener und wird mit drei Arbeitern so gehandhabt, dass jeder Kessel wöchentlich einmal durch Auswaschen von dem abgelagerten Schlamm befreit wird. Die vorgesehene Rückspülung wird nicht benutzt, da der Wasserverbrauch in Höhe von etwa 0,5 Proc. des Filtrats für die Versorgung der Stadt ausgenutzt wird. Eine Drucksteigerung tritt bei dieser Handhabung an den Pumpen nicht auf. Der Erfolg ist, wie auf Grund der Versuche zu erwarten war, ein vollkommener. — Während das vor den Filtern entnommene Rohwasser bei der Entnahme klar und farblos ist, aber an der Luft stehend nach 3 bis 4 Stunden den aus-

scheidbaren Theil des Eisens in Form von rothbraunen Flocken ausfällt und das Mangan sich in Gestalt von schwarzbraunen Kügelchen absondert, zeigt das Filtrat auch nach tagelangem Stehen und Umschütteln mit Luft keinerlei Ausscheidungen, bleibt vielmehr vollkommen klar und farblos, auch besitzt das Rohwasser für Menschen mit feinem Geschmacksinn einen wahrnehmbaren Eisengeschmack, das Filtrat dagegen nicht. — Nach den in Zwischenräumen von 14 Tagen vor und hinter der Anlage von dem städt. chem. Untersuchungsamt entnommenen und untersuchten Wasserproben ist, je nach dem Rohwassergehalt, ein Erfolg von rund 50 bis 70 Proc. vorhanden. Der Schlamm, der sich in den Behältern auf der Holzwolle absetzt, hat eine Zusammensetzung von:

46,7	Proc.	Fe_2O_3 ,
23,0	„	Mn_2O_3 ,
3,4	„	Kieselsäure,
10,7	„	Calciumcarbonat,
1,2	„	Magnesiumsulfat,
15,0	„	Glühverlust (Wasser und organ. Stoffe).

Untersuchungen des Schlammes, der sich seit Inbetriebnahme der Wasserwerke in dem Rohrnetz und im Hochbehälter ausgeschieden hat, haben eine Zusammensetzung gezeigt:

im Hochbehälter am 15. Mai 1879

23,7	Proc.	Eisenoxyd,
15,3	„	Manganoxyd,
41,9	„	Kieselsäure,
2,8	„	Kalk,
5,1	„	Magnesia,
11,2	„	organische Substanz;

im Rohrnetz am 13. October 1887 und 16. October 1887 an zwei verschiedenen Stellen entnommen

Eisenoxyd	12,22	Proc.	72,94	Proc.
Manganoxyd	48,35	„	—	
Thonerde	—		0,91	„
Kalk	8,93	„	1,41	„
Magnesia	1,37	„	—	
Schwefelsäure	12,58	„	2,75	„
Chlor	—		0,94	„
Sand	1,73	„	1,72	„
Organische Stoffe	14,46	„	19,31	„

Die organischen Stoffe des Schlammes der Behälter zeigen einen hohen Gehalt an *Crenothrix polyspora*; ob derselbe für die Enteisung in biochemischer Beziehung von Werth ist, wird durch entsprechende Untersuchungen festgestellt; für die Handhabung des Betriebes hat dieser Befund dadurch eine Bedeutung, dass Sorge getragen werden muss, dass die *Crenothrix* von Zeit zu Zeit in noch nicht abgestorbenem Zustand, sei es durch Rückspülung oder Auswaschen, entfernt wird. — Im Betrieb findet das Auswaschen statt mit darauffolgendem Auskochen, um auch in bakteriologischer Beziehung etwaigen Einwendungen zu entgehen, dass die Holzwolle Bakterien in das Wasser übertragen könne. Die Char-

lottenburger Wasserwerke haben, bei einer Anlage von Büttner & Meyer, in Grosslichterfelde mit Zinnoxyspänen in dieser Beziehung schlechte Erfahrung mit einer Neufüllung gemacht; in Hannover kocht man die Holzwolle vor der Einbringung 20 Minuten aus und sterilisirt sie dadurch. — Bei dem Durchgang des Wassers durch die Filter findet eine Bakterienzunahme nicht statt; nur wenn die Anlage Betriebsunterbrechungen erfahren sollte, also stagnirendes Wasser enthält, und kurze Zeit nach den Reinigungen zeigt sich ein Gehalt an unschädlichen Wasserbakterien. Das Füllmaterial nutzt sich durch die Reinigungen und Auskochungen insoweit ab, dass ein Theil bricht und kurzfadig wird, der Ersatz hat in dem nahezu sechs Monate währenden Betrieb $\frac{1}{3}$ der Füllmenge betragen. — Die Kosten der Enteisung stellen sich nach den bisherigen Ergebnissen:

an Betriebskosten	0,09 Pfg. für 1 cbm
für Verzinsung und Amortisation des Anlagekapitals	0,05 „ „ 1 „
Insgesamt	0,14 Pfg. für 1 cbm

gegenüber 0,19 Pfg. bei Anlagen ähnlicher Leistung mit Koksrieseler und Grobfiltration, und 0,30 bis 0,35 Pfg. bei Anlagen mit Koksrieseler und Sandfiltration.

Verfahren zur Erleichterung der Enteisung von Rohwasser. Nach G. Bruhns (D. R. P. Nr. 148 404) wird der Gehalt des zu enteisenden Rohwassers an gelösten kohlensauren oder doppelkohlensauren Alkalien bez. Erdalkalien bis zu der von Fall zu Fall festzustellenden Höhe gebracht, gegebenenfalls unter gleichzeitiger Umsetzung von im Wasser vorhandenen Sulfaten.

Zur Enteisung von Wasser werden nach demselben (D. R. P. Nr. 154 792) an Stelle des im Hauptpatent (Pat. 145 797; 1903, 389) benutzten Mangansuperoxydes andere Oxyde oder Oxydhydrate des Mangans in feiner Vertheilung angewendet.

Vorrichtung zur Wasserreinigung auf elektrischem Wege. Nach O. M. R. Möller (D. R. P. Nr. 151 673) ist über den aus einer Reihe von abwechselnd negativen und positiven Polplatten bestehenden Elektroden eine die bei der Elektrolyse entstehenden Gasarten (Ozon, Wasserstoff, Sauerstoff) sammelnde und zusammen mit dem Wasser weiterführende Zwischenwand angeordnet, über welcher sich Räume für stückiges, den Lauf der Gasarten und des Wassers zur innigeren Einwirkung aufeinander verzögerndes Material befinden.

Verfahren zum Reinigen und Sterilisiren von Wasser unter Verwendung von elektrischem Strom und atmosphärischer Luft. Nach H. Koschmieder (D. R. P. Nr. 146 997) sind die Elektroden mit Durchflussöffnungen versehen, durch welche das Wasser zugleich mit der in dasselbe eingeblasenen Luft strömt. Ausserdem sind sie auf einer oder auf beiden Aussenseiten mit Elektrizität nicht leitendem Material belegt, um die Einwirkung des elektrischen Stromes auf das lufthaltige Wasser in den Durchströmöffnungen erfolgen zu lassen.

Sterilisation von Wasser mittels ozonisirter Luft oder anderen ozonhaltigen Gasgemischen. Nach E. Dilla u (D. R. P. Nr. 148 193) wird das Wasser vor seinem Eintritt in den Sterilisationsturm in feiner Vertheilung einer Lüftung unterworfen, zum Zweck, etwaige im Wasser enthaltene Gase von dem im geschlossenen Kreisläufe befindlichen Ozongemisch fernzuhalten.

Das Vorschaltfilter von C. Borchardt (J. Gasbel. 1904, 210) bezweckt die Zurückhaltung des Planktongehaltes und eines Theiles der Bakterien von dem Sandfilter selbst, in dessen bakterienabfangender obersten Schicht alsdann der Rest der Bakterien zurückgehalten wird. Man hat gefunden, dass weniger die Bakterien als vielmehr grössere Wasserthiere wie Algen, Infusorien, kleine Krebse sowie auch Reste die Filter verstopfen. Um diese abzufangen, wendete man bisher ein weniger sorgfältig aufgebautes und zu wartendes Kies- und Sandvorfilter an, durch welches das Rohwasser geschickt wurde, ehe es in die eigentlichen Filterkammern trat. Man erreichte durch dieses Abfangen der Thierreste, auch Plankton genannt, die doppelte und dreifache Verwendungsdauer der eigentlichen bakterienfangenden Sandschichten der Filterkammern. Das Vorfilter besteht aus einem langen Tuch, welches über den mit walnussgrossen Kieselsteinen bedeckten, durchlöcherten Boden der Riesewannen gelegt und an den Auflageseiten durch Gewichtsstücke beschwert wird.

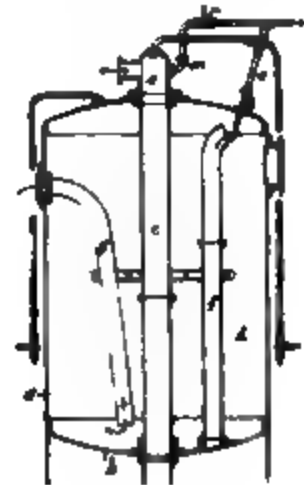
Zur Reinigung von Kesselspeisewasser wird nach H. Breyer und J. v. Wehrstedt (D. R. P. Nr. 147 500) vor Zusatz der Soda und des Kalkes in das Rohwasser ein in diesem aufzuwirbelndes, pulverförmiges Material (Ziegel, Bimsstein, Schlacke o. dgl.) eingetragen. Dieses ist durch vorhergehendes Mischen mit Kalkmilch bez. mit gebranntem Kalk und Wasser und Verdampfen der Mischung bis zur Trockne mit einem, aus einer feinen Kalkschicht bestehenden Ueberzuge versehen. Dadurch hat es die Fähigkeit erlangt, eine rasche Abscheidung der härtebildenden Bestandtheile des Rohwassers in leicht filtrirbarer Form zu bewirken.

Verfahren und Vorrichtung zum Auflösen von Chemikalien für die Wasserreinigung mit Hilfe von Druckluft. Nach E. Krause (D. R. P. Nr. 147 652) erfolgt die Auflösung von Chemikalien für die Wasserreinigung, vornehmlich von Calcium- oder Baryumhydrat, mit Hilfe von Druckluft zum Aufwirbeln des zu lösenden Materials. Die durch den Aetzkalk u. s. w. hindurchgegangene und dadurch kohlensäurefrei gemachte Druckluft wird immer wieder aufgefangen und von Neuem zum Aufrühren benutzt. Der hierzu dienende Apparat hat einen Fangschirm *g* (Fig. 166) mit übergestülpter Glocke *i* zum Auffangen der durch die am Boden lagernden Chemikalien hindurchgegangenen, nach oben strebenden kohlensäurefreien Luft, welche sodann durch eine mit der Lösungsleitung *b* verbundene Rohrleitung *d* hochgeleitet und, durch erstere *b* von Neuem bis nahe zum Boden gedrückt, hierdurch erneut ihrem Verwendungszweck zugeführt wird.

Verfahren zur Wasserreinigung durch Fällmittel. Nach A. L. G. Dehne (D. R. P. Nr. 147 348) soll das Verfahren der Reinigung von Wasser durch bekannte Reagentien, wie beispielsweise Soda und Kalk, schwefelsaure Thonerde, Kieserit u. s. w., gegenüber den bisherigen Verfahrungsweisen dahin abgeändert werden, dass der Zusatz dieser Reinigungsmittel getheilt wird. Dies geschieht in der Weise, dass der Zusatz des fertigen, gelösten Reinigungsmittels zum Wasser an zwei getrennten Stellen der Wasserzuführung im Reinigungsapparat stattfindet, behufs Abscheidung und Wegnahme der durch den ersten Zusatz abgeschiedenen schmutzigen Flocken vor Bildung der durch den zweiten Zusatz abgeschiedenen reineren Flocken, die durch nachfolgende Filtration

Fig. 166.

Fig. 167.



abgeschieden werden. Zur Ausführung des Verfahrens dient eine Vorrichtung, welche gekennzeichnet ist durch ein in seiner Höhe getheiltes Gefäß *a* (Fig. 167) und ein Wasserzuführungsrohr *c*, welches das durch ein Zuflussrohr *m* mit einem Theile des fertigen Reinigungsmittels versetzte unreine Wasser dem unteren Gefäßtheile *e* zur Ablagerung der schmutzigen Flockenabscheidung zuführt, worauf das vorgeklärte Wasser in den oberen Gefäßtheil *d* durch ein Standrohr *f* geleitet wird, um sich zunächst mit dem durch ein Zuflussrohr *o* zugeleiteten anderen Theil des fertigen Reinigungsmittels zu vermischen und mit der gebildeten

reineren Flockenabscheidung durch ein Ablaufrohr *g* dem Filter zuzuströmen.

Wasserreinigungsapparat, bei welchem das mit chemischen Reagentien vermischte Wasser durch ein mittleres Rohr niederfällt und in dem ringförmigen Raum, welcher dieses Rohr umgibt und mit kegelförmigen Scheidewänden versehen ist, wieder aufsteigt. Nach C. G. Pulinx (D. R. P. Nr. 151 079) ist das mittlere Rohr, in welchem die Mischung der Füllmittel mit dem Rohwasser vor sich geht, mit Oeffnungen *3* (Fig. 168) versehen, welche während des Betriebes geschlossen sind und mit dem Reinigungsventil *m* gleichzeitig geöffnet werden. Da-

Fig. 168.

durch wird vermieden, dass die sich auf den Scheidewänden *l* absetzenden Niederschläge durch die Ausströmung des Wassers während des Betriebes mit fortgerissen werden. Zwecks Reinigung der Vorrichtung werden die Oeffnungen vermittels Drehung des mit entsprechenden Oeffnungen versehenen Rohres *u* geöffnet, wodurch die Niederschläge des Wassers abgespült und durch Ventil *m* abgeführt werden.

Das Verfahren der Wasserreinigung durch Erzeugung flockiger Niederschläge soll nach Angabe der Maschinenfabrik Grevenbroich (D. R. P. Nr. 149 723) so ausgeführt werden, dass die Flüssigkeit am Schlusse des Reinigungsprocesses keinen Ueberschuss von Chemikalien im technischen Sinne enthält. Dies wird dadurch erreicht, dass die erforderliche Chemikalien-

lösung zuerst unter Erwärmung, nur mit einem Theile dieser Wassermenge zusammengebracht wird, und dass erst dann das Gemisch von Chemikalien, Wasser und Ausscheidungen auf die übrige Wassermenge zur Einwirkung kommt. Dadurch können die an erster Stelle gebildeten grossflockigen Ausfällungen auf das Auffangen und Ablagern der an zweiter Stelle gebildeten feinflockigen Ausfällungen einwirken. — Der zur Ausführung dieses Verfahrens dienende Apparat kennzeichnet sich dadurch, dass das Absatzgefäss mit einer grösseren Anzahl von Schirmen versehen ist, zwischen denen das zu reinigende Wasser von der Wandung des Gefässes her nach der Mitte desselben geführt wird. Diese Schirme haben, an ihrem Fusse gemessen, gleichen Durchmesser, während die Flächen derselben nach oben zu abnehmen, so dass ein sich nach oben erweiternder Kanal zur Aufwärtsleitung des gereinigten Wassers entsteht. — Bei der

Ausführung des Apparates (Fig. 169), bei welchem das mit flockigen Ausscheidungen schon geschwängerte Wasser in einem in der Längsachse des Gefässes liegenden Rohre in bekannter Weise nach unten geführt wird, um vom Boden des Gefässes aus zwischen den Schirmen von aussen her wieder nach oben zu strömen, ist der vorgenannte Kanal ringförmig um das centrale Rohr angeordnet. Bei einer anderen Ausführung des Apparates ist das Fällgefäss zusammen mit dem Wasserzuleitungsrohr aus dem Apparat heraus verlegt, so dass sich der nach oben zu sich erweiternde Kanal in der Mittelachse des Apparatgefässes befindet. — Durch das Rohr 26 wird ein Theil des zu reinigenden Wassers in die Laugenleitung 3 geführt, während der Rest des Wassers direct durch 29 nach 11 läuft. Der erste Theil des Wassers mischt sich mit dem durch eine geeignete Vorrichtung in geregelter Menge zugeführten Fällungs- bez. Reinigungsmittel, das für die ganze Wassermenge berechnet ist, und gelangt auf den Schirm 4, von diesem auf die Kataraktflächen 5, wobei durch die Mischung und Zertheilung die Einwirkung der Chemikalien wesentlich unterstützt wird. Die Flüssigkeit sammelt sich im unteren Theile des Gefässes 1 und steigt darin bis zur Höhe des Rohres 8 an. Durch Rohr 8, das mit einem trichterförmigen Ansatz versehen sein kann, und Rohr 9 wird das Gemisch von Wasser und Ausscheidungen, gegebenenfalls auch durch Hahn 10, in das Rohr 11 des Gefässes 2 übergeführt, wo es mit dem übrigen durch 29 zugeführten Wasser zusammen trifft, das nunmehr auch durch den Ueberschuss an Chemikalien mit dem anderen Wasser während des Durchlaufs durch das Gefäss 2 zur Reinigung gelangt. Das Flüssigkeitsgemisch bewegt sich nun entsprechend der Pfeilrichtung in der Zeichnung in dem Rohre 11 und dem Körper 12¹ nach unten, steigt zwischen Gefäss 2 und den Schirmen 12 empor und zwischen letzteren hindurch nach dem Kanal 13. Der Regelungsring 20 dient zur Erzeugung eines Ueberdruckes, damit das Wasser gezwungen wird, in gleicher Menge, also in gleicher Geschwindigkeit, in allen Theilen des Schirmraumes sich zu bewegen. Dieser Ring wird so eingestellt, dass die Flüssigkeit im Rohr 11 stets höher steht als im Gefässe 2. Durch Drehen dieses Ringes und dadurch mehr oder weniger grosse Ueberdeckung der Oeffnungen 21 bringt man diesen Wasserstandsunterschied auf die gewünschte Höhe. Das gereinigte Wasser fliesst durch Rohr 22 ab. — Je nachdem man

Fig. 169.

nun mehr oder weniger Wasser und mehr oder weniger Dampf in das Reaktionsgefäß einführt, wird man die Erzeugung der grossflockigen Ausscheidungen beschleunigen oder verringern und deren Menge regeln, auch die Temperatur bei der Reinigung in der gesamten Anlage einstellen können.

Vorrichtung zur Vorwärmung und Reinigung von Speisewasser mit oberem Mischbehälter und darunter liegender Filtereinrichtung für eine zweistufige Vorwärmung mit zwischengeschalteter Absetzung der Unreinigkeiten. Nach R. Reichling (D. R. P. Nr. 154 661) mündet der erste, das Frischwasser aufnehmende Vorwärmer *b* (Fig. 170) in den Mischbehälter *c*, während der zweite Vorwärmer *a* in den Weg des Wassers vom Mischbehälter nach der Filtereinrichtung eingeschaltet ist. Der Heizdampf gelangt zuerst durch *z* in den zweiten Vorwärmer *a* und strömt durch den ersten Vorwärmer *b* ab.

Fig. 170.

|

Fig. 171.

Die Vorrichtung zur Reinigung und Behandlung von Wasser von O. Kröhnke (D. R. P. Nr. 146 402) besteht aus einem ganz oder theilweise mit Filtermaterial gefüllten Behälter *a* (Fig. 171), einem oder mehreren darin aufgehängten, unten offenen Behältern *c* mit oberer Gas- oder Luftzuführung *b* und den Austritt des Gases nur im unteren Theil von *c* zulassenden Tauchrohren *g*, sowie einem im oberen Theil des Behälters *c* über dem Wasserspiegel angeordneten gelochten Korbe *r* mit im oberen Theil vor-

gesehener Rohwasserzuleitung *q* und durch Schwimmerventil *v* regelbarer Gasableitung. Die Wirkungsweise ist derart, dass das zuströmende Rohwasser im Korbe *r* gleichzeitig mit festen Chemikalien und Gas vorbehandelt werden kann, dann zum Zweck vollständiger Begasung bez. Belüftung durch den Behälter *c* dem Gas- oder Luftstrom entgegen nach unten fällt bez. fliesst, und zwar im oberen Theil als fein vertheilter Schleier, um endlich nach Absetzung des Schlammes und der Nieder-

schläge aufsteigend und das Filtermaterial von oben durchdringend dem Apparat als Reinwasser entnommen werden zu können.

Wasserreiniger mit oberem Mischraum, unterem Absatzraum und zwischenliegendem Filter. Nach Moll & Cp. (D. R. P. Nr. 153 083) ist der Boden des Mischraumes *D* (Fig. 172) des Wasserreinigers mit einer Einsenkung x versehen, von der eine Leitung *y* mit einer oberen und einer unteren Einmündung zur Abführung von Oel und Schlamm ausgeht, während die obere Mündung des Wasserabführungsrohres *i* eine mittlere Höhe erhält.

Strahlwaschapparat für Filter mit körnigem Filtermaterial. Nach G. Bollmann (D. R. P. Nr. 154 083) ist neben dem Düsenauslauf ein mittels Kanäle *k* (Fig. 173) an eine Druckleitung ange-

Fig. 172.

Fig. 173.

schlossener Druckmittelauslass *i* angeordnet, um die Inbetriebsetzung der Strahlwäsche durch Auflockern des über der Düse lagernden Filtermaterials zu erleichtern.

Das Sandfilter von W. Kathol (D. R. P. Nr. 145 059) gehört zu derjenigen Art, bei welcher in einem Gehäuse die Einlasskammer von der Filterkammer durch eine mit schräg gestellten, übereinander liegenden Platten versehene Zwischenwand und die Filterkammer von der Auslasskammer durch eine durchlässige Wand getrennt sind. Die Neuerung besteht darin, dass die zwischen der Einlass- und Filterkammer liegende Zwischenwand, welche zwecks Veränderung der Breite der Filterschicht bez. Einlasskammer verstellbar angeordnet sein kann, mit durchlochten Platten oder Blechen ausgestattet ist, um eine grössere Filteroberfläche zu schaffen.

Vorrichtung zur Reinigung von Filtern von A. J. Madden (D. R. P. Nr. 146 944). Um den cylindrischen Filterkörper ist ein Rahmen angeordnet, der beim Öffnen eines zum Ablassen des abgespülten Schlammes dienenden Ventils in Drehung versetzt wird und mit Schabern aus eingeschnittenen Blechstreifen, mit Bürsten aus

mehreren Lagen gebogener Drahtgaze und mit Gummiwischern versehen ist, zu dem Zwecke, eine vollständige Reinigung des Filterkörpers zu erzielen.

Aushebbares Filter für Brunnenanlagen. Nach D. Fortmann (D. R. P. Nr. 146 839) ist auf dem durchlochten Boden des die Filtermasse einschliessenden wasserdichten Gefässes ein Steigrohr angeordnet, durch welches das von unten zuströmende Rohwasser auf die Filtermasse hinabfällt, die mit ihrem Boden auf einen Tragkranz in solcher Höhe angeordnet ist, dass der an sich bekannte Sammelraum für das filtrirte Wasser unter der Filtermasse, von dem Rohwasser dicht abgetrennt, liegt.

Abwasser. Der Apparat zur mechanischen Reinigung von Abwasser der Greiger'schen Fabrik (D. R. P. Nr. 147 752) besteht aus einem in den Abwasserkanal eingebauten, um eine wagrechte, quer zur Stromrichtung liegende Achse drehbaren Rad mit Siebschaufeln, welo' letztere bei der unterhalb der Achse dem Strom entgegengesetzt gerichteten Drehung des Rades die Schweb- und Sinkstoffe abzufangen und einer Sammelrinne zuzuführen haben.

Vorrichtung zur periodischen Entleerung von Abwasser-Sammelgruben von Schweder & Cp. (D. R. P. Nr. 147 751).

Verfahren zum Klären des Abwassers beim Entwässern von Kohlen, Erzen, u. dgl. Nach F. Baum (D. R. P. Nr. 145 371) besitzt

Fig. 174.

die Rinne *a* (Fig. 174), welche das zu entwässernde Gut dem endlosen, durchbrochenen (Entwässerungs-)Förderband zuführt, einen Siebboden *b*, durch den ein Theil oder der Haupttheil des Wassers dem Gut schon vor Aufbringen desselben auf das Förderband entzogen wird. Das Förderband bewegt sich in der Pfeilrichtung. Das durch den Siebboden *b* laufende Wasser trifft daher auf die bereits auf dem Förderbande abgelagerte Schicht von grobem Gut und wird

beim Durchsickern derselben geklärt. Um jegliche Spülwirkung beim Auftreffen des Wassers auf das Band zu verhindern, wird unter dem Siebboden *b* dicht über dem Förderband ein Auffange- und Vertheilungssieb *m* angeordnet.

Kläranlage für Abwasser. Nach F. W. Dittler (D. R. P. Nr. 147 966) ist die der Zuflussstelle *d* (Fig. 175) zunächst befindliche,

aufrechtstehende Wand *a* bis zur Decke vollständig durchgeführt und erhält nur an einer Stelle die Durchgangsöffnung. Vor derselben ist ein nicht bis zur Decke reichender, nach den Seiten die Öffnung umschliessender, dagegen oben offener Vorbau *l* angeordnet. Auf der anderen Seite befindet sich ein gleichfalls seitlich die Öffnung umschliessender, nach unten offener Vorbau *c*. Durch diese Anordnung werden die in der ersten Kammer befindlichen schweren Abfallstoffe und Schwebestoffe möglichst lange zurückgehalten, und die Anbringung der die einzelnen Abtheilungen trennenden Querwände ist vereinfacht.

Klärbehälter der Berliner Wasserreinigungs-Gesellschaft (D. R. P. Nr. 150 310). Die zu klärende Flüssigkeit tritt von oben nach unten in den Behälter *a* (Fig. 176) ein und steigt dann mit verlangsamter Bewegung in einem weiteren Querschnitt in die Höhe. Zur Vermeidung störender Gegenströmungen wird die Flüssigkeit mittels der Vertheilungsvorrichtung *c* und der Rohre *b* in Theilströme zerlegt.

Fig. 175.



Fig. 177.

Fig. 176.



An Stelle der Rohre *b* können auch Kammern verwendet werden, die in einem äusseren Ringraum durch mit eigener Federkraft sich an die Gefässwand anlegende Bleche gebildet werden.

Reinigungskessel für Abwässer u. dgl., bei dem die Trennung der festen von den flüssigen Bestandtheilen ohne

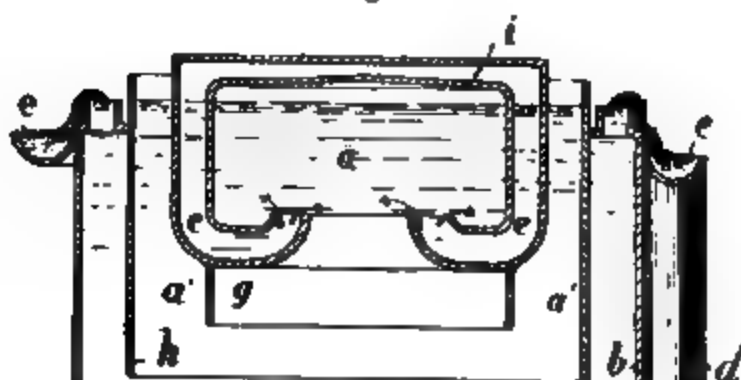
Anwendung von Luftpumpen o. dgl. durch Heberwirkung stattfindet. Nach H. Peschges (D. R. P. Nr. 155 561) fliesst der Schlamm einem mit Wasser gefüllten Schlammbrunnen *i* (Fig. 177) zu, der ebenfalls unter der Heberwirkung steht, wodurch das von dem Schlamm mitgeführte Wasser, welches sich über dem gewöhnlichen Niveau des Wasserspiegels ansammelt, wieder in den Kessel *a* zurückgeführt wird. Je mehr Schlamm sich nun in dem Brunnen absetzt, desto weniger Wasser wird

über dem ersteren vorhanden sein, bis der Schlamm die Niveauhöhe des Wassers erreicht hat, inzwischen dem biologischen Process unterworfen wurde, und nun aus dem Brunnen ohne Störung des Betriebes entfernt werden kann, während die gereinigte Flüssigkeit durch *g* abfließt.

Zur biologischen Filtration von Abwässern werden nach F. Eichen (D. R. P. Nr. 150 362) Braunkohlen- oder Torfkoks (Grudekoks) allein oder neben anderen Filterstoffen verwendet.

Apparat zur Gewinnung von Fett aus Abwässern der Verwerthung städtischer Abfälle (D. R. P. Nr. 149 551 und 150 778). Wie Fig. 178 erkennen lässt, erfolgt der Abwassereinlauf von dem mit kegelförmiger, pyramidenförmiger oder dachförmiger Boden-

Fig. 178.



fläche *i* versehenen Deckel des Fettbehälters *a* aus in letzteren durch einen Kanal, der sich über den gesamten Umfang des Deckels erstreckt. An diesen Zuflusskanal schliesst sich unterhalb desselben die Gefäßwand *g* des Behälters *a* an. Dieser ist in einen zweiten Fettbehälter *a¹* eingesetzt, dessen Wandung *h* in das die Fettbehälter *aa¹* umschliessende Gefäss *b* in grösserer Tiefe wie die

Wandung *g* eingelassen ist. Demnach stehen die unten offenen Fettbehälter *aa¹* untereinander in Verbindung und der letztgenannte mit dem Gefäss *b*, welches nahe seiner oberen Kante mit einer Ueberlauf Rinne *e¹* ausgestattet ist, von welcher aus das Wasser durch die Ableitung *d* zum Abfluss gelangt. — Die Anordnung des den Deckel *i* an seinem gesamten Umfange umgebenden Zuflusskanals *e* bietet den Vortheil, dass auch bei stärkerem Einlauf des Spülwassers kein zu starker Strom nach dem Fettbehälter *a* hin stattfindet, so dass die Abscheidung der Fetttheilchen aus dem Spülwasser ohne Störung erfolgen kann.

Nach fernerem Angaben (D. R. P. Nr. 153 330) wird der mit dem ihn umgebenden, mit Ueberlaufrinne *d* (Fig. 179) und Ueberlaufrohr *e* versehene Behälter *b* verbundene Fettfänger *a* mit einem ringförmigen oder je nach der Form des Fettfängers *a*, anders z. B. quadratisch gestalteten Einsatze *h* derart ausgestattet, dass zwischen beiden ein Ringkanal *i* entsteht, durch welchen die Abwässer allseits dem Fettfänger zugeführt werden, wobei gleichzeitig ein Theil der Fette in dem durch den Einsatz *h* gebildeten Raume abgeschieden wird. Der Einsatz *h* ist mit einem leicht abhebbaren Deckel *g* bedeckt, dessen Oberfläche *f* kegelförmig gestaltet ist, so dass die Abwässer, welche z. B. durch den gelochten, den

ganzen Apparat bedeckenden Deckel *j* dem Apparat zugeführt werden, auf der abfallenden Fläche *f* des Deckels *g* herunterfliessen, in den Kanal *i* und den Behälter *a* gelangen, um nach Abscheidung ihres Fettgehaltes zuletzt in bekannter Weise

in den Behälter *b* überzutreten, wo sie nach oben strömen und schliesslich fettfrei über die den ganzen Innenumfang des Behälters *b* einnehmende Ueberlaufrinne *d* durch das an dieselbe angeschlossene Ablaufrohr *c* abfliessen. — Da es vor-

kommen kann, dass z. B. in Folge von Verunreinigungen der Oberfläche *f* des Deckels *g* die Abwässer nicht über diese ganze Oberfläche gleichmässig vertheilt, sondern an einer Stelle mehr, an der anderen weniger oder einseitig oder streifenweise in den Kanal *i* strömen, wodurch naturgemäss auch der Zufluss in den Fettfänger nicht allseits gleichmässig ist, ist in dem Kanal *i* ein den ganzen Querschnitt desselben einnehmendes Sieb angeordnet. Dieses hat die Wirkung, dass bei vorkommender unregelmässiger Vertheilung der Abwässer diese durch das Sieb *e* auf den ganzen Umfang des Kanals *i* vertheilt und dem Fettfänger allseits gleichmässig zugeführt werden.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 153 331) ist es erforderlich, dass die Abwässer, bevor sie in den Behälter *b* (Fig. 180) gelangen und von dort durch die Ueberlaufrinne *d* und Ablaufrohr *c* überfliessen, in dem Behälter *a* bez. in dem durch den Einsatz *h* begrenzten Raume mit Ruhe nach oben steigen, um ihren Fettgehalt abzusondern. In dem gewünschten Maasse findet dies aber bei dem Apparat des Pat. 153 330 nicht statt, denn die Abwässer strömen dort durch den Kanal *i* senkrecht herunter. Um nun die Stosswirkung dieser durch den Kanal *i* senkrecht herunterfliessenden Abwässer abzuschwächen und die Strömung ruhiger zu gestalten, ist die

Fig. 179.

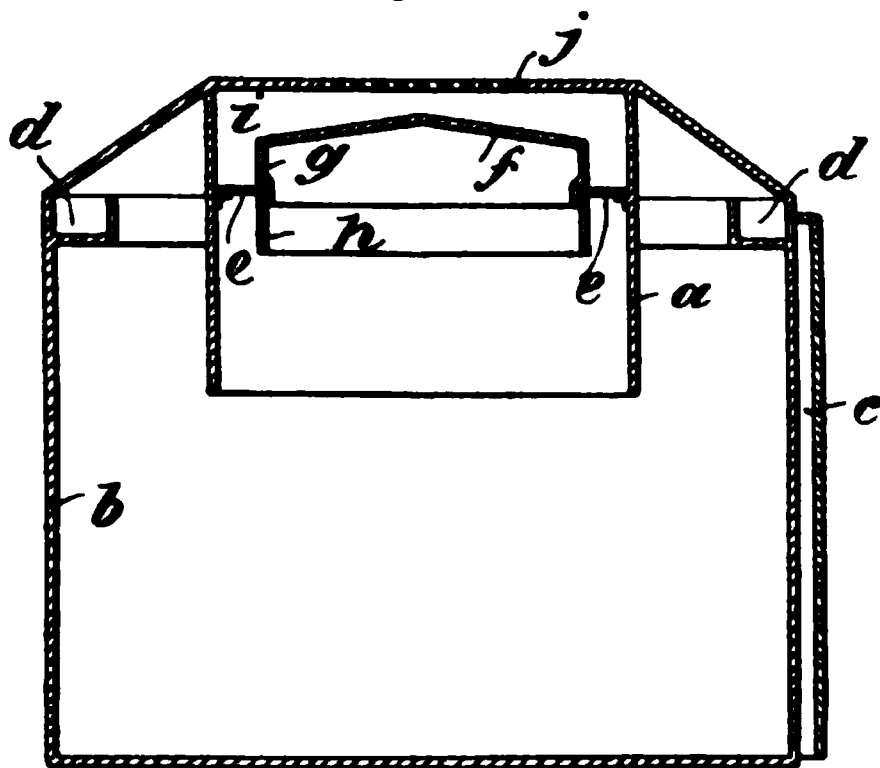
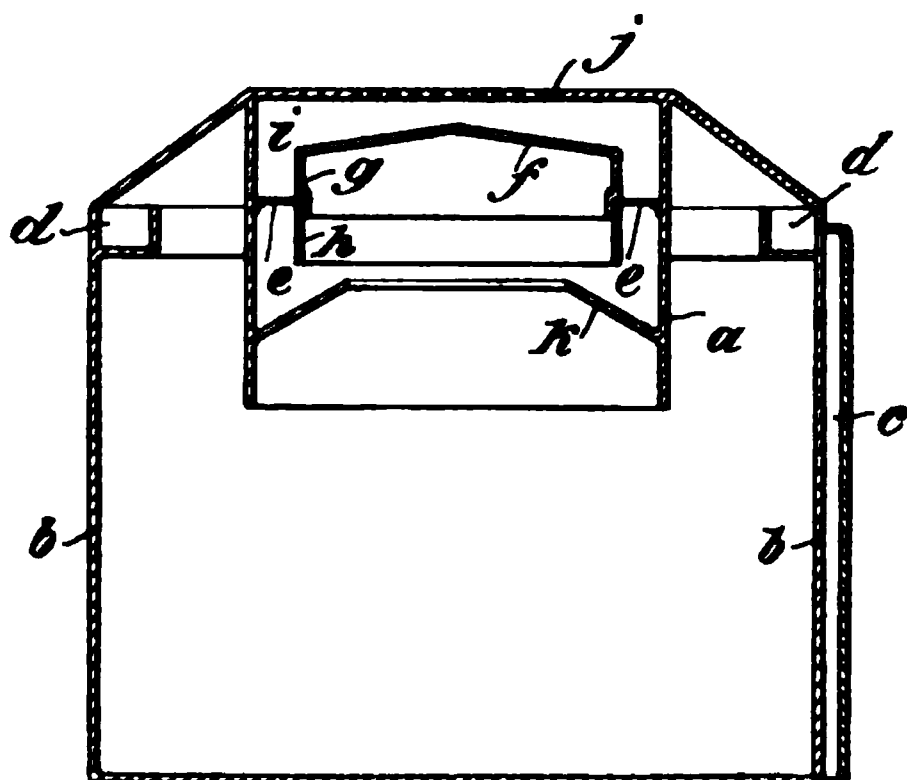


Fig. 180.



Innenwandung des Behälters *a* in entsprechender Entfernung von dem unteren Rande des Einsatzes *h* auf ihrem gesamten Umfange mit einem unter einem schrägen Winkel nach oben geneigten Fänger bez. Ansätze *k* versehen. Dieser Ansatz *k* fängt die durch den Ringkanal *i* herunterstürzenden Wasser auf und mildert die Stosswirkung. Gleichzeitig wird durch diese Einrichtung der weitere Vortheil erreicht, dass die Strömungsrichtung geändert und die Abwässer gezwungen werden, in dem Fettfänger *a* unter den Deckel *fg* zu steigen, so dass nunmehr die ruhiger zufließenden Abwässer die Hauptmenge ihres Fettgehalts in dem Einsatzkörper *h* abscheiden, von wo die Fettmassen mit Leichtigkeit durch Abheben des Deckels entfernt werden können, während die Abwässer in der üblichen Weise abströmen.

Abwässer von Braunkohlentheerschweelereien eignen sich nach F. Strube (Z. angew. 1904, 1787) zum Düngen von Ackerländereien.

Abwasserreinigung. Nach A. Calmette (Ann. Pasteur 1904, 481) empfiehlt das biologische Verfahren für Abwässer der Zucker- und Stärkefabriken. Zu vermeiden ist die Anwendung von Faulbetten, weil hier eine Buttersäuregärung stattfinden würde, deren Producte die Wirkung der Oxydationsbetten beeinträchtigen. Das von den Pressen ablaufende Wasser muss mit $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ Vol. Wasser aus den Rübenwäschen verdünnt werden, das durch seinen grossen Gehalt an Erdbakterien die Wirkung der Oxydationsbetten erleichtert.

Die Reinigung von Abwässern der Zuckerfabriken wird von Coste u. A. besprochen (D. Zucker. 1904, 311); es gibt noch kein allgemein brauchbares Verfahren.

Reinigungsverfahren von Zuckerfabrikabwässern. Dem Berichte über die Arbeiten der staatlichen Commission (Z. Zucker. 1904, 430) seien folgende Angaben entnommen. Nach Marsson findet in Stendal in dem Sedimentirteiche eine ganz schwach faulige Gärung statt, welche in den Gährteichen bei andauernder saurer Reaction einer überwiegenden Milchsäuregärung Platz macht. Gerüche, welche der Buttersäuregärung eigen sind, wurden nicht bemerkt, ebensowenig die Bildung von Schwefelwasserstoff. Für das aus den Drains des Riesel-feldes abfließende, noch schwach sauer reagirende Wasser scheinen günstige Lebensbedingungen für das Wasserleben eines Pilzes (Kopfschimmelpilz), einer noch festzustellenden Mucorart, gegeben zu sein, welcher durch sein üppiges Wachsthum einen nicht unbedeutenden Theil der organischen, noch fäulnissfähigen Substanz aus dem Abwasser beseitigt. Dadurch, dass er sich in grösseren Massen an dem Abflusse der Drainröhren sowie besonders an den Steinen der Durchlüftungsterrasse gebildet hatte, ist die Annahme berechtigt, dass unter Sauerstoffzufuhr sein Wachsthum ein üppiges wird. Er unterscheidet sich von den anderen Abwasserpilzen, den sogenannten Zuckeralgen Sphaerotilus und Leptomitrus neben dem Umstande, dass er in Milchsäure enthaltendem Abwasser wächst, noch dadurch, dass er viel resistenter und weniger leicht

fäulnissfähig ist. Der letzte Umstand kommt wesentlich in Betracht. Durch den Zusatz von Kalk wird das Wachthum des Pilzes vernichtet, er findet sich nicht mehr auf den secundären Rieselfeldern, aber dort wieder, wo das Wasser eine neutrale Reaction angenommen hat, also im Abflussgraben, jedoch nur vereinzelt. — Dass die Kalkklärung trotz der neutralen Reaction, welche das gekalkte Wasser nach der Rieselung aufweist, nicht genügt, um die fäulnissfähigen Stoffe aus dem Abwasser zu beseitigen, beweist, dass eine reichliche Bildung von Schwefeleisen in dem Abflussgraben statthatte; Eisenabscheidungen wurden auch in dem Sickerwassergraben bemerkt; sie rühren her aus dem Eisengehalt des Schwemmsandes der Rüben. In dem Ablaufgraben tritt bei dem intermittirenden Betriebe der secundären Rieselfelder eine jeweilige Stagnation ein, bei welcher aus dem Abwasser Schwefelwasserstoff entbunden wird, der an die vorhandenen Eisenverbindungen geht. Das Vorkommen von *Euglena*, *Vorticella microstoma* und anderen Abwasserorganismen in dem Abflussgraben zeigt gleichfalls an, dass Kalk trotz der überaus sorgfältigen und planmässig durchgeführten Betriebsregelung zur Entfernung der fäulnissfähigen Substanz nicht genügt. Im weiteren Laufe des 5 km langen Vorfluthers kam diese Erscheinung deutlich zum Ausdruck. Der durch organische Säure, Zucker und Eiweisskörper gebundene und in Lösung gehaltene Kalk wurde durch die aus der Atmosphäre hinzutretende Kohlensäure als Calciumcarbonat wieder ausgefällt, die vorher durch Kalk gelähmten Fäulniserreger versetzen aber jetzt die gelöst gebliebenen Eiweisskörper in Fäulniss, welche sich in dem Abwasser vor Einfluss in die Uchte durch Pilze, wie *Sphaerotilus*, viele Euglenen und andere Abwasserorganismen deutlich bemerkbar machte. Die *Sphaerotilus*-bildung in dem neuen Graben war jedoch eine geringe im Vergleich zu den aus der Stadt kommenden Abwässern, in welchen sich gerade die eigentlichen sogenannten Zuckeralgen finden, namentlich *Leptomit* in grossen, die Uchte heruntertreibenden Massen. Dieser Umstand zeigt, dass bei einer nur flüchtigen Begehung, welche sich nur auf Theile eines Vorfluthers beschränkt, und bei einer Untersuchung der Flussläufe, welche nicht mit allen Mitteln der Wissenschaft, wie in diesem Falle der wichtigen biologischen Untersuchung, ausgeführt wird, die Industrie ungerechtfertigten Verdächtigungen ausgesetzt sein kann. — Im Jahre 1903/04 gelangten in die Schlammteiche alle Wässer der Fabrik mit Ausnahme der Condenswässer, der Schnitzelpresswässer, der Tücherwaschwässer und der Laveurwässer. Von den Schlammteichen aus gelangt ein Theil der Wässer in den Kreislauf zurück. Der kleinere Theil floss in die Gährteiche ab und vermischte sich da mit den Condens- und Schnitzelpresswässern. In die Gährteiche gelangten auch die Schnitzelpresswässer, sowie die freie Salzsäure enthaltenden Tücherwaschwässer. Man hat nämlich in der Fabrik die Beobachtung gemacht, dass der Kaliumpermanganatverbrauch durch Beimischung dieser Wässer herabgemindert wurde, und zwar von etwa 250 mg im Liter auf 190 mg. — Auf die Gradirwerke flossen die heissen Condens- und Fallwässer. An den

Gradirwerken hatte sich seit dem Vorjahr nichts geändert. Ueberall auf den Reisigbündeln, wie an den darunter befindlichen Hürden war ein dichter meist schwarz gefärbter Pilzbesatz bemerkbar. Zur Zeit war die Reaction des Wassers nur eine schwach saure, dagegen wurde angegeben, dass dieselbe stets eine stark saure sei, wenn die Tücherwäsche stattgefunden habe. Die Salzsäure enthaltenden Abwässer, welche bei der jeden Sonntag stattfindenden Reinigung der „Verdampfstation“ entstehen, fließen gesondert ab, und zwar auf einen Theil des ersten Rieselfeldes, welches zur Zeit der Begehung überstaut war. In diesen Rieselteich werden gleichfalls die alkalischen Laveurwässer geleitet, um die Salzsäure abzustumpfen. Der andere Theil des ersten Rieselfeldes ist mit Ausfallhafer bestanden, der stellenweise jedoch ausgegangen war. Jeden 3. bez. 4. Tag fand eine Berieselung statt. Von diesem Rieselfelde flossen zur Zeit der Besichtigung einerseits aus den Drains Wasser mit neutraler Reaction in den Abzugsgraben, während dieselben nach Angabe sonst stets sauer sein sollen; die Reaction der andererseits aus den Absetzteichen abfließenden Wässer war gleichfalls neutral. An jedem Drainausfluss des ersten Rieselfeldes waren dicke weisslich-graue Pilzflocken bemerkbar. — Von dem ersten Rieselfelde gelangt das Wasser nach der Oxydationsterrasse, auf welche es mittels einer Mammutpumpe gehoben wird und überdies in Kaskaden herabrieselt. Im Gegensatz zum vorigen Jahr war die Pilzbildung auf der Terrasse nur eine schwache. Es wurden nur einige lose auf der Terrasse liegende Flocken bemerkt und auf den Ziegeln des oberen Theiles nur ein geringer festhaftender Pilzbesatz. Die Reaction des Wassers war hier eine saure. Am unteren Ende dieser Oxydationsterrasse findet die Zumischung der Kalkmilch statt. Die secundären Rieselfelder, welche das alkalische Wasser aufnehmen, werden alle 4 bis 5 Tage berieselt. Hier war naturgemäss die Reaction des Wassers eine schwach alkalische. Von diesen Rieselwiesen floss das Wasser neutral ab. Der dieses Wasser aufnehmende Abflussgraben war mit schwarzgefärbten Pilzmassen ausgekleidet, welche mit Säure übergossen einen ziemlich starken Schwefelwasserstoffgeruch ergaben. Parallel zu dem Kalkabsatzteiche ist ein schmaler Sickergraben angelegt, welcher mit schleimigen, dicken, braunen, ziemlich resistenten Massen angefüllt war. Oberhalb des Einflusses dieses Grabens war der Vorfluthgraben durch einen Damm getheilt und es wurde das dadurch oberhalb gestaute Wasser zusammen mit den Sammelwässern der Wiesenwässer zu dem Sammelbrunnen der Fabrik zurückgeleitet, während die anderen Rieselwässer nach der Uchte abfließen. — Die Schlammteiche (Sedimentirteiche) enthielten zumeist Sand (Rübensand), nur an einzelnen Stellen hatte sich etwas Schlamm angehäuft. Am Ausfluss des ersten Teiches waren viele Wurzelhaare angetrieben, dazwischen fanden sich auch feine Rübenreste, welche Massen theilweise in Fäulniss übergegangen waren. Auch aus diesem Grunde war die Reaction des Wassers der Schlammteiche an den verschiedenen Stellen eine wechselnde, bald eine neutrale, bald eine saure; am Ablauf des dritten Teiches betrug am ersten

Tage (25. Nov.) die Acidität $142 \text{ mg H}_2\text{SO}_4 = 261 \text{ mg}$ Milchsäure im Liter, am zweiten Tage (26. Nov.) nur $39 \text{ mg} = 72 \text{ mg}$ Milchsäure. Von Zucker wurden am zweiten Tage hier Spuren gefunden, während solcher am ersten fehlte. — Zwischen den angetriebenen Rübenresten machte sich ein fäcalartiger Geruch (Scatol) bemerkbar, naturgemäss fanden sich hier auch viele typische Abwasserorganismen, besonders *Colpidium colpoda*, auch Schwefelpilze (*Beggiatoa*), *Euglena viridis*, *Peranema trichophorum* und lebende Nematoden, am nächsten Tage war hier noch *Lionotus fasciola* vorhanden, auch *Ulothrix*-Fädchen. — Im dritten Teiche hatte sich viel *Sarcina paludosa* gebildet, namentlich im stinkenden Besatz, welche die ins Wasser ragenden Grashalme aufwiesen; im zweiten Teiche wurden neben vielen Sarcinen auch Spirillen (*Spirillum rugula*) gefunden, sowie *Metopus sigmoides* und vereinzelt *Navicula brebissoni*. An einzelnen Stellen zeigten die angetriebenen Rübenrestchen typischen Buttersäuregeruch; Schwefelwasserstoff war noch im dritten Teich nachweisbar; in dem hier an der Oberfläche vorhandenen Schaum wurden keine lebenden Organismen entdeckt, nur mikroskopisch feine Gewebs-elemente von Rüben. — Im Gradirwerk (für Kühl- und Condensationswässer) wechselt die Reaction gleichfalls, am ersten Tage war sie eine neutrale, am zweiten eine schwach saure, und schliesslich wieder eine schwach alkalische. Alle Holztheile des Gradirwerkes waren mit langen Pilzzotten besetzt, welche aus Wasserformen von Schimmelpilzen (*Mucor* und *Fusarium*, kein *Sphaerotilus*) bestanden, manche Hyphen derselben zeigten eine Breite von 64μ . Die Pilzmassen zeigten meist ein schwärzliches Aussehen, welches von abgeschiedenem Schwefeleisen herrührte; die Endzotten der Pilze waren dagegen meist farblos; es erklärt sich dieser Unterschied in der Färbung dadurch, dass bei der meist überwiegend alkalischen Reaction des Wassers und bei vorhandenem Schwefelwasserstoff das in dem Abwasser vorhandene Eisen auf den Pilzleibern als Schwefeleisen niedergeschlagen wird, welches bei eintretender saurer Reaction jedoch wieder in Lösung geht als farbloses Oxydulsalz. Auch in dem bei $+ 3,5^\circ$ Lufttemperatur unter dem Gradirwerk befindlichen noch $2,3^\circ$ warmen Condenswasser war viel abgeschiedenes schwarzes Schwefeleisen vorhanden, welches mit Salzsäure übergossen neben Schwefelwasserstoffgeruch auch deutlichen Geruch nach Buttersäure ergab. Zucker wurde nicht gefunden. — Zwischen den Pilzhyphen, welche verschiedenen Arten zugehörten und neben der angeführten Breite von 64μ auch eine solche von 48μ , wie 32μ , ja nur von 5μ zeigten, fanden sich viele mikroskopische Organismen, vor allem wieder *Colpidium colpoda*, ferner *Paramecium aurelia*, *Chilodon cucullulus* und *Peranema trichophorum*, von niederen Pilzen: *Beggiatoa*, *Spirillum rugula* und *Bacillus subtilis*. — Die Gährteiche mit Zufluss von Schnitzelpresswasser, ferner gelangen in dieselben auch die Salzsäure enthaltenden Tücherwaschwässer, zeigten an beiden Tagen eine stark saure Reaction, am 26. Nov. in dem ersten $568 \text{ mg H}_2\text{SO}_4$, im zweiten 480, und am 25. Nov. vor Austritt auf das Rieselfeld $573 \text{ mg H}_2\text{SO}_4$, an diesem Tage

war auch der Zucker deutlich nachweisbar, während am 26. November in beiden Teichen kaum Spuren zu entdecken waren. Der Geruch des Wassers war in beiden Teichen ein schwach fauliger und buttersäureartiger. Der Permanganatverbrauch hatte im zweiten Gährteich im Vergleich zum ersten um 25 Proc. abgenommen, während Abdampfrückstand und Glühverlust ein wenig höher gefunden wurden, ebenso der organische Stickstoff. Im Bodensatz der Gährteiche wurde nicht sehr viel Schlamm gefunden, und in diesem viel ausgelaugte farblose Rübenhaare, Häute, Spiralgefässe und anderer vegetabilischer Detritus, gleichfalls im Bodensatz der entnommenen Wasserproben, welcher frei von Protozoen war. Am Gährteichausfluss waren Pilze vorhanden, jedoch ausschliesslich höhere Pilze, namentlich *Mucor*, welcher mit Vorliebe in saurem, d. h. Pflanzensäuren enthaltendem Wasser gedeiht; von Protozoen war *Colpidium colpoda* hier nur vereinzelt anzutreffen im Gegensatz zu den Schlammteichen, ganz vereinzelt *Lionotus fasciola*, während die anderen Protozoen fehlten. — In den Absetzungsteich gelangt auch die Salzsäure, welche zum Reinigen der „Verdampfstation“ verwendet wird, sowie das Laveurwasser und andere Kalkabfälle aus dem Ofen; sie dienen zur Abstumpfung der Salzsäure. Das aus diesem Teiche durch Drains in den Graben abfliessende Wasser reagierte am ersten Tage neutral, am zweiten dagegen sauer (Acidität = 98). Der Chlorgehalt betrug in diesem Salzsäure enthaltenden Teiche 98 mg, während er im Schlammteiche nur 60 mg Chlor aufwies und im Sammelbrunnen 54 mg, auch der Kalkgehalt war um 68 mg höher als im zweiten Gährteich, während der Magnesiagehalt völlig gleich geblieben war, der Abdampfrückstand hatte etwas zugenommen. Schwefelwasserstoff war nicht nachzuweisen, von Zucker kaum Spuren. Der Permanganatverbrauch hatte um weitere 78 mg abgenommen. Lebende Organismen kamen hier nicht vor. — Bei der Terrasse (sog. Oxydationsterrasse) betrug die Acidität des über die Steine rieselnden Wassers am ersten Tage 201 mg, von Zucker wurden Spuren gefunden. Der Pilzbesatz war kein so grosser wie im Jahre vorher bei der Besichtigung; er bestand aus *Mucor*, wie im vorigen Jahre; an den oberen Theilen der Terrasse wurden auch wieder Sporen constatirt. Protozoen kamen nicht vor, sie konnten sich in der Strömung nicht halten. — Beim Kalkabsatzteich zeigte gekalktes Wasser vor Auftritt auf die Entkalkungsfelder am ersten Tage: Alkalität = 201 mg CaO im Liter. Kein Zucker. Am zweiten Tage betrug die Alkalität dagegen nur 20 mg CaO, also um 82 mg weniger, Kalkgehalt = 578 mg CaO. Schwefelwasserstoff wurde im frischen Wasser nicht constatirt, Zucker fehlte. Permanganatverbrauch = 283, also Verlust durch die Kalkung 471 mg. Chlorgehalt noch 90 mg. Ammoniakstickstoff 3 mg. — Das Wasser vor Auftritt auf das zweite Rieselfeld: Opalescirend, fast farblos; noch stark aminartig riechend. Temperatur 4,5° bei 3,5° Lufttemperatur. Alkalität 14 mg CaO, Kalkgehalt 571 mg, also nur um 7 mg vermindert, der Permanganatverbrauch hat dagegen um 66 mg abgenommen. Chlorgehalt 96 mg. Starke Nitrit-Reaction bei 2 mg Am-

Bezeichnung der Probe	In 1 Liter sind enthalten mg													
	Im unfiltrirten Wasser				Im filtrirten Wasser									
	Ge- samt	Glab- verlust	Schwefel- wasserstoff	Abdampf- rückstand	Chlor	Ge- samt	Ammo- niak	Nitrat	Nitrit	orga- nisch	Kalk (CaO)	MgO	Verbrauch von Kaliumpermanganat mg in 1 Liter	
Reines Wasser aus dem Sammelbrunnen	—	—	0	493	146	54	16	16	0	Sp.	1	142	32	89
Abfluss vom Schwanzfang	104	840	0	3212	1806	72	23	1	0	22	446	68	vorh.	Acidität — 668 mg Milchsäure
Abfluss aus dem dritten Sedimenttiefteich	50	14	vorh.	2966	1718	70	26	0,5	0	24,5	451	68	Sp.	Acidität — 72 mg Milchsäure
Erster Gährteich	—	—	stark	2320	1398	70	32	Sp.	0	32	345	49	Sp.	Acidität — 1044 mg Milchsäure
Abwasser aus den Gährteichen	—	—	stark	2345	1498	70	38	Sp.	0	38	323	61	Sp.	Acidität — 882 mg Milchsäure
Drainwasser aus dem ersten Rieselfeld	—	—	0	2374	1313	98	28	6	0	23	391	61	kaum Sp.	Acidität — 180 mg Milchsäure
Gekalkte Wasser	—	—	0	2718	1587	90	11	3	0	8	578	15	0	Alkalität — 20 mg CaO
Ablauf der Entkalkungs- felder	—	—	0	2650	1593	96	10	3	Sp.	stark	571	9	0	Alkalität — 14 mg CaO
Ablauf d. 2. Rieselfeldes nach Einfluss des Sickergrabens	—	—	0	2359	1345	100	4	Sp.	0	4	562	21	0	
Condenswasser unter dem Gradirwerk	—	—	Sp.	—	—	60	—	—	0	0	—	—	0	
Ammoniakwasser	—	—	0	—	—	—	—	58	0	0	—	—	—	vorh.

moniakstickstoff. Zucker nicht vorhanden. Lebende Organismen wurden natürlich in dem alkalischen Wasser nicht gefunden, in dem Graben jedoch ein luftathmender Wasserkäfer (Dytiscide).

Abwässer untersuchte C. Weigelt (Chem. Ind. 1904, 413, 449, 551). Zur Bestimmung der Durchsichtigkeit von Abwässern verwendet er eine weisse Glasscheibe, welche in schwarzer Farbe 1,5 bis 2 mm dick Ring und Kreuz zeigt und an einem getheilten Glasstabe beim Eintauchen in die trübe Flüssigkeit gestattet, das Verschwinden des Kreuzes bez. die Tiefe des Einsenkens an der Scala abzulesen. Durch Auf- und Abbewegen des Geräthes lässt sich leicht eine gleichmässige Mischung mit dem Wasser im Moment des Ablesens erzielen. Die Durchsichtigkeit wird also hierbei ausgedrückt in cm oder Bruchtheilen davon. — Das Ausfällen von Eisen durch gemahlenen Kalkstein und Einleiten von Dampf ist bei Ferriverbindungen leicht durchführbar, unvollkommen bei Ferrosalzen.

Biologisches Verfahren der Abwässerreinigung. Nach Makowski (Z. Ingen. 1904, 1191) werden in Merseburg die Sinkstoffe in einem Sandfang ausgeschieden, die gröberen Schwimmstoffe mittels eines einfachen Rechens zurückgehalten. Sandfang und Rechen sind zweikammerig angelegt. Die Schwebestoffe werden in 4 Klärbrunnen und einem Nachklärbecken ausgeschieden. Für gewöhnlich sind die Brunnen hintereinander geschaltet; doch können sie auch einzeln und gruppenweise benutzt werden. Die Abwässer werden an der Sohle in die Brunnen eingeleitet, die Ableitung liegt 25 cm unter dem Wasserspiegel. In den Klärbrunnen und dem Nachklärbecken vollzieht sich ein Entschlammungsvorgang mechanischer Natur. Aus dem Nachklärbecken gelangt das Abwasser zu 4 Paaren von Filtern, die mit Steinkohlenschlacke von 3 bis 8 mm Korngrösse 0,80 m hoch gefüllt sind; je ein Filterpaar wird gleichzeitig mit Abwasser gefüllt. Dort bleibt das Abwasser $1\frac{1}{2}$ Std. stehen und wird dann abgelassen, worauf die Filter $1\frac{1}{2}$ bis 2 Std. leer stehen. Durch Absorptionskräfte des Füllstoffes werden die gelösten organischen Stoffe ausgeschieden. Diese Massen werden in der Ruhezeit der Filter durch Bakterienthätigkeit zersetzt, die Abbaustoffe werden durch den Sauerstoff der Luft oxydirt und gleichzeitig die Absorptionskräfte regenerirt. Das Abwasser verlässt die Merseburger Filter klar, geruchlos und fäulnissfrei, hat 65 Proc. weniger gelöste organische Stoffe als vorher, und selbst bei Brutwärme ist kein Fäulnissgeruch bemerkbar. Durch die biologische Behandlung bleibt das Bakterienleben des Abwassers im Wesentlichen unbeeinflusst. Bei Epidemien muss dieses daher, bevor es zur Vorfluth gelangt, desinficirt werden. In Merseburg geht das Abwasser deshalb durch ein Mischgerinne und einen Desinfectionsfilter, worauf es in die Saale gepumpt wird. — An Fläche beansprucht die Anlage für 1 cbm und Tag für den mechanischen Theil 0,50 qm, für den biologischen 1,95 qm. Die Schlammgewinnung beläuft sich auf 15 l für 1 cbm Abwasser. Der Schlamm wird von Landwirthen für 0,39 Mk./qm abgeholt. Die Betriebskosten ergeben sich zu 0,20 Mk./qm pro Kopf und Jahr.

Das Kennzeichnende der Merseburger Anlage liegt in der Entschlammung durch Klärbrunnen und in dem unterbrochenen Betrieb der biologischen Filter.

Die Reinigung der Abwässer bespricht H. Schreib (Chemzg. 1904, 267). Er schreibt u. A.: „Die von Ferd. Fischer zuerst vorgeschlagene Bestimmung des Chlorgehaltes der Abwässer, um festzustellen, ob entsprechende Proben von ungereinigtem und gereinigtem Abwasser vorliegen, wird neuerdings häufig ausgeführt. Wenn nun aber in solchen Fällen die Chlorbestimmung ergeben hat, dass nicht entsprechende Proben vorliegen, so müsste man logischer Weise doch von einer Veröffentlichung der Analysenresultate absehen. Solche Resultate haben doch so gut wie gar keinen Werth. Zum Wenigsten darf man keine Beurtheilung eines Verfahrens darauf aufbauen. Das ist leider dennoch mehrfach wieder in neuerer Zeit geschehen, und Gutachter, die so handeln, werden dann noch von autoritativer Stelle besonders als competent und sachverständig bezeichnet. Derartige Gutachten richten immer von Neuem Verwirrung an, da die Mehrzahl derjenigen, welche sich mit Abwasser beschäftigen, nicht sachverständig genug ist, um sich ein eigenes Urtheil bilden zu können.“

Organische Colloide aus städtischen Abwässern untersuchten H. Biltz und O. Kröhnke (Ber. deutsch. 1904, 1745). Für die biologische Reinigung ist charakteristisch die Ansiedelung von thierischen und pflanzlichen Vegetationsformen, insbesondere gewisser Bakterienarten, auf dem porösen Material; die Ansiedelung und Erhaltung dieser Culturen wird durch Luftzufuhr gefördert. Nachdem der colloidale Charakter der Fäulnissstoffe aufgedeckt ist, wird es verständlich, warum gerade durch Schaffung eines feinvertheilten, schlammig gelatinösen Ueberzuges (eines sog. „Rasens“) auf der Schlacke ein specifischer Reinigungserfolg erzielt wird; denn gerade für colloidal gelöste Substanzen ist ein derartiges Vereinigungsbestreben mit porösem oder gequollenem Material ganz allgemein beobachtet worden. Das Primäre bei der Reinigung ist demnach eine mechanische Wirkung des Reinigungsmaterials, welche sich in der Bildung einer „Adsorptionsverbindung“ von Fäulnissstoffen und „Rasen“ äussert. Der weitere oxydative Abbau der adsorbirten Stoffe erfolgt, entweder unmittelbar durch den Sauerstoff der Luft oder durch fermentartig wirkende Stoffe beeinflusst, jedenfalls im Wesentlichen auf rein chemischem Wege.

Den Einfluss des Lichtes auf organische Stoffe und die Selbstreinigung der Flüsse untersuchte R. Rapp (Arch. Hygiene 48, 179). Versuche mit Oxalsäure in $\frac{1}{20}$ Normallösung ergaben je nach Belichtung und Form der Gefässe eine Abnahme von 10 bis 53 Proc. Während in breiten Gefässen die Oxydation am stärksten war (21 bis 53 Proc.), betrug dieselbe in hohen cylindrischen Gefässen bedeutend weniger (5 bis 14 Proc.). Da diese Wirkung nicht unbedingt auf die stärkere Belichtung in den flachen Gefässen, sondern auch auf die stärkere Einwirkung des Sauerstoffs der Luft zurückgeführt werden

konnte, so wurden weitere Versuche mit Hindurchleiten von Luft, Wasserstoff und Sauerstoff angestellt. Diese Versuche ergaben bei Luft eine Oxydation von 12 bis 23 Proc., innerhalb 5 bis 10 Stunden, während beim Durchleiten von Wasserstoff die Abnahme fast 0 betrug innerhalb 26 Stunden, in welcher Zeit ein offenes Controlgefäss eine Abnahme von 63,9 Proc. aufwies. Da diese Versuche einen directen Einfluss des Lichtes auf die Oxydation nicht klar erkennen lassen, so wurden Oxalsäurelösungen in verschiedener Tiefe unter Wasser in geschlossenen Gefässen dem Lichte ausgesetzt und nach zweitägiger Belichtung bei schönem Wetter betrug die Oxydation ausserhalb des Wassers 27,6 Proc., bei 10 cm Tiefe 21,4 Proc., bei 30 cm 19,5 Proc. und bei 50 cm 3,8 Proc. Bei einem zweiten Versuch bei schönem Wetter und gleich langer Belichtung betrug die Abnahme ausserhalb des Wassers 100 Proc., bei 10 cm Tiefe 73,6 Proc., bei 30 cm 69,7 Proc. und bei 50 cm 37,0 Proc. Zusätze von Neutralsalzen erhöhen die Oxydation, die auch mit der Stärke der Salzconcentration zunimmt. Eine Wasserstoffsuperoxydbildung konnte bei der Oxydation nicht nachgewiesen werden. Auffällig ist, dass bei einem künstlichen Zusatz von H_2O_2 dieses bei Belichtung nicht so rasch verschwindet als im Dunkeln, während seine bakterientödtenden Eigenschaften im Lichte grösser sind als im Dunkeln. Versuche mit künstlichen Kanalwässern ergaben, dass eine Ausscheidung und in Folge dessen eine Abnahme des Glühverlustes nicht erfolgte, wenn mit vorher sterilisirten Abfallwässern operirt und sterilisirte Luft durchgeleitet wurde, während bei nicht sterilisirten Abwässern beim Durchleiten von Luft nach einiger Zeit Ausscheidungen erfolgten, die schliesslich fest am Boden haften blieben. Auf Grund dieses Ergebnisses kann nun geschlossen werden, dass zu solchen Ausscheidungen und Sedimentirungen Lebewesen unbedingt nöthig sind. Weitere Versuche mit den verschiedensten organischen Substanzen ergaben, dass das Licht einen zerstörenden Einfluss auf alle untersuchten Körper ausübt. Dass auch auf Bakterien das Licht sehr stark einwirkt, wird an Versuchen im Grabenbach bei Reichenhall nachgewiesen, sowie an Untersuchungen der Isar bei Pullach, welche ergaben, dass während der Nachtzeit eine Zunahme der Keimzahl auf mehr als das Doppelte erfolgt. Im Ganzen ergaben die Untersuchungen, dass das Licht bei der Selbstreinigung der Flüsse als wichtiger Factor angesehen werden muss, welcher einerseits die Abtödtung von Bakterien bewirkt, andererseits die chlorophyllhaltigen Lebewesen günstig beeinflusst.

IV. Gruppe.

Glas, Thon, Cement, Kalk.

Glas.

Ofen für schmelzflüssiges Glas mit beweglichem Behälter. Nach Toledo Glass Comp. (D. R. P. Nr. 155051) zeigt Fig. 181 in der Draufsicht einen Behälter *J* für schmelzflüssiges Glas, welches unabhängig vom Ofenmauerwerk *H* um eine mittlere Achse gedreht werden und nöthigenfalls durch den Ueberlauf *F* aus einem festen Schmelzbehälter mit Glasschmelze gespeist werden kann. Auf diese Weise ist bei *a* die Glasoberfläche zur Aufnahme von Glas freigelegt. Da die Glasoberfläche in Berührung mit dem kalten Aufnahme-Eisen o. dgl. abgeschreckt wird, wird die Entnahmestelle durch Drehung des Behälters nach der Entnahme wieder in den Heizraum eingeführt. Bei jeder Bewegung des Behälters gelangt ein neuer Theil *b* der Glasoberfläche ins Freie, während ein zuvor freigelegter Theil wieder in den Heizraum eintritt und dort angewärmt wird.

Fig. 181.

Zur Erzeugung optisch homogener Gläser wird nach E. Pohl (D. R. P. Nr. 156067) das geschmolzene Glas durch Centrifugiren in Fractionen von verschiedener Dichte geschieden. Eine der gewonnenen Fractionen kann dem Centrifugirverfahren nochmals unterworfen werden und zwar entweder in unmittelbarem Anschluss an die erste Trennung oder nach vorangegangener Wiedererhitzung oder Einschmelzung.

Bei der Herstellung von Glastafeln mit Reliefmustern durch tafelförmiges Ausbreiten der Glasmassen und Andrücken gegen eine mit dem Reliefmuster versehene auswechselbare Fläche (Pressen oder Walzen) wird nach W. Degens (D. R. P. Nr. 153046) die das Muster tragende Fläche auf einer von der Vorrichtung zum Andrücken (Pressstempel oder Walze) völlig unabhängigen Platte angeordnet,

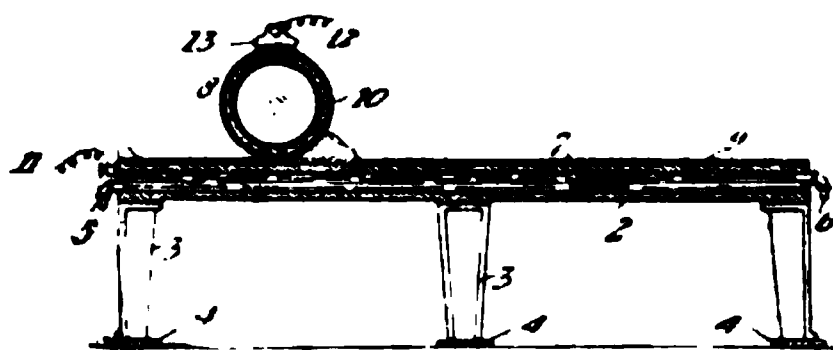
so dass ein häufiges und rasches Wechseln der Musterplatte zwecks Kühllhaltens derselben möglich ist. Entweder wird die Musterplatte auf die Unterlage (Walz- oder Presstisch) lose aufgelegt und darüber die Glasmasse tafelförmig ausgebreitet, oder es wird die Glasmasse auf der Unterlage tafelförmig ausgebreitet und die Musterplatte auf die Glastafel lose aufgelegt und gegen die Glastafel angedrückt.

Durch aufgelegte Glasfäden verzierte Glasscheiben in abgepassten Grössen und Umrissen werden nach J. Knizek (D. R. P. Nr. 152437) hergestellt durch Blasen und Walzen, Belegen der Walzen mit Glasfäden, Aufsprengen und Strecken. Beim Auflegen der Glasfäden auf die Walze bleiben diejenigen Oberflächentheile unbelegt, welche nach dem Zerlegen der Walze in abgepasste Scheiben die Randzone der Scheiben bilden. Unter Umständen können die zu belegenden Flächentheile zuvor durch einen aufgelegten Glasfaden abgegrenzt werden.

Walzen von Drahtglas, bei welchem das Drahtgewebe durch Stützen gehalten wird. Nach F. Shuman (D. R. P. Nr. 149509) werden die Stützen, welche das Drahtgewebe in solcher Entfernung von der Walze oder dem Walztisch halten, dass es in der entstehenden Glastafeldicke die Mittenschicht bildet, durch entsprechende seitliche Abbiegungen einzelner Drähte aus der Ebene des Gewebes heraus gebildet. In Folge des beim Vorrücken der Walze auf das Drahtgitter ausgeübten Zuges werden die abgebogenen Stellen der Drähte bei der Erwärmung durch die Glasmasse gestreckt, wodurch eine vollständige Einbettung des Drahtgewebes in der Glasmasse erzielt wird.

Verfahren zum Walzen von Glasplatten. Nach St. Louis Plate Glass Comp. (D. R. P. Nr. 150700) wird die Glasmasse

Fig. 182.



während des Walzens von einem elektrischen Strom durchflossen und erhitzt, welcher von der Walze 8 nach dem Tisch 7 geht (Fig. 182). Hieraus soll sich eine glattere Tafeloberfläche ergeben. Tisch und Walze können mit Wasser abgekühlt werden.

Einrichtung zur Regelung der Geschwindigkeit des endlosen Förderbandes an Vorrichtungen zur ununterbrochenen Erzeugung von Tafelglas von K. L. Frink (D. R. P. Nr. 149615).

Vorrichtung zur Herstellung von Verblendplatten aus Glastafeln, bei welcher die Glastafeln durch ein endloses Förderband den Einrichtungen zum Aufbringen eines Belages zugeführt werden, von G. Poncelet (D. R. P. Nr. 156279) ist dadurch gekennzeichnet, dass längs eines nachgiebigen Förderbandes zwei Walzen angeordnet sind, von denen die erste zum Vertheilen eines Bindemittels und die zweite zum Vertheilen eines zur Erzeugung einer rauhen Befesti-

gungsfläche geeigneten, vorzugsweise körnigen Stoffes auf den Glas tafeln dient.

Das Verfahren zur Herstellung von Glashohlkörpern durch Vorpressen von Glasmasse in einer Vorform und Ausblasen in einer Fertigform wird nach P. Th. Sievert (D. R. P. Nr. 148543) verbessert durch die Anwendung einer Vorpressform, nöthigenfalls auch eines Pressstempels, deren mit der heissen Glasmasse in Berührung kommende Wandungen porös und mit Wasser angeetzt sind, zu dem Zwecke, zwischen diesen und der Glasmasse während des Pressens eine Dampfisolirung herbeizuführen und so Glasoberflächen mit Feuerpolitur zu erhalten.

Verfahren, Glasballons mit einem verschmolzenen glatten Mundstück zu versehen. Nach F. E. W. Himly (D. R. P. Nr. 153383) werden Glasballons mit einem verschmolzenen glatten Mundstück in der Weise versehen, dass das Mundstück des von der Pfeife abgesprengten Ballons zunächst wie üblich durch eine Stichflamme wieder erweicht und durch eine sich drehende Formschere geformt wird, worauf der abgesprengte Ballon im Kühllofen und auf einer gut angewärmten Thonunterlage festgehalten und mit Stichflamme und Formschere behandelt wird, nöthigenfalls nach Abraspeln des Mundstücks vor der Wiedererhitzung.

Blasen von Glashohlkörpern. Nach P. Th. Sievert (D. R. P. Nr. 154888) wird geschmolzene Glasmasse zunächst, wie bekannt, zu einer Schicht ausgebreitet und an den Rändern bei *b* (Fig. 183) festgehalten. Durch Vorblasen wird ein Hohlkörper *A* mit zum Festhalten geeigneten Ausbuchtungen *i* am Boden gebildet und darauf der an diesen Ausbuchtungen (durch den versenkbaren Boden *g*) und am oberen Rand festgehaltenen Zwischenkörper in freier Luft oder in Formen unter gleichzeitigem Ziehen fertiggeblasen.

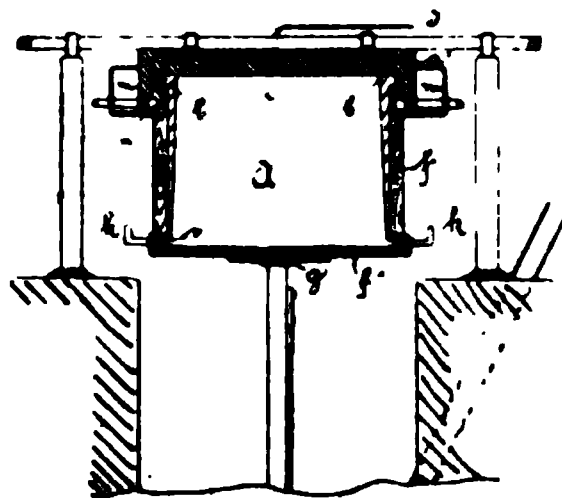


Fig. 183.

Die Vorrichtung zur Herstellung von Hohlglaskörpern von J. A. Chambers (D. R. P. Nr. 147366 u. 147367) dient der bekannten Herstellung von Hohlglaskörpern durch Ausheben eines Hohlkörpers aus der geschmolzenen Glasmasse unter gleichzeitigem Einblasen von Druckluft und Kühlen des Glaskörpers an der Ausziehstelle.

Glasblasemaschinen von H. Heye (D. R. P. Nr. 146269), — J. Haley (D. R. P. Nr. 150960), — C. Leistner (D. R. P. Nr. 151628), — F. H. Pierpont (D. R. P. Nr. 152635), — J. M. Intire (D. R. P. Nr. 148892).

Verfahren und Ofenanlage zum Kühlen von Glas in hintereinander geschalteten Kühlkammern. Nach E. Gobbe und Henning & Wrede (D. R. P. Nr. 148652) wird durch die erste einer Reihe von Kühl-

kammern *a, b, c, d* (Fig. 184) nach der Aufheizung und Beschickung mit zu kühlender Glaswaare Luft geleitet, welche sich am Kühlgut erwärmt und zur Aufheizung der nächsten Kammern *b* und *c* u. s. w. verwendet wird. Die Kammern hängen deshalb mit Durchlässen *e* zusammen. Nach der Abkühlung der ersten Kammer wiederholt sich der Vorgang mit der zweiten, dritten Kammer u. s. f.

Verfahren zum Versilbern von Tafelglas mittels einer mit Reductionsmittel versetzten Silbernitratlösung von J. Spitz und J. Schütz (D. R. P. Nr. 149510) ist dadurch gekennzeichnet, dass man die mit Silberspiegel zu überziehende Glastafel in die Versilberungsflüssigkeit abwechselnd eintaucht und aus dieser wieder heraushebt und diesen Vorgang in stetem Nacheinander so lange als nöthig wiederholt. Bei der in Fig. 185 veranschaulichten Ausführungsform sind die Rahmen *c* auf einer drehbar gelagerten Trommel *f* befestigt, unter welcher der die

Fig. 185.

Fig. 184.



Silbernitratlösung enthaltende Behälter angeordnet ist. Durch langsames Drehen tauchen die die Glastafeln enthaltenden Rahmen zeitweise in die Flüssigkeit in *g* ein und treten dann aus dieser wieder heraus; die Zusammenfassung der Glastafeln sowie die Befestigung derselben in den Rahmen *c* kann in beliebiger Weise erfolgen.

Das Verfahren zur nassen Vergoldung von Glas, Porzellan und anderen Nichtleitern der Elektrizität von F. Herrmann (D. R. P. Nr. 147562) besteht darin, dass auf den zu vergoldenden Oberflächen zunächst durch eine vorbereitende Behandlung mit Goldchloridlösung, welcher bestimmte Mengen von Alkalihydrat und von organischen Verbindungen, die bei gewöhnlicher Temperatur nicht merklich reduciren, zugesetzt werden, ein Goldüberzug von ausserordentlicher Dünne erzeugt wird, auf den dann unter der Mitwirkung von stärkeren Reductionsmitteln aus alkalischer Goldlösung sich der gesammte Goldgehalt der letzteren in einer zusammenhängenden glänzenden Schicht niederschlägt.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 150442) wird das Verfahren dahin abgeändert, dass von dem zuerst erzeugten dünnen Goldüberzug die dem Muster entsprechenden Theile entfernt, ehe die Behandlung mit der

zweiten alkalischen Goldlösung unter Mitwirkung stärkerer Reductionsmittel erfolgt.

Herstellung eines metallischen, starkglänzenden Ueberzugs auf Glasgegenständen. Nach K. Schierach (D. R. P. Nr. 147 583) wird der Glasgegenstand, welcher aus einem unter Zusatz eines Kupfer- oder anderen färbenden Metallsalzes erschmolzenem Glase besteht, mit Paraffin oder einem ähnlichen Kohlenwasserstoff überzogen und in fein geschlämmten Thon getaucht, worauf er in einer Muffel unter Abschluss von Luft bis zur Rothglut erhitzt wird.

Herstellung von Metallschrift oder -Verzierung auf Glasspiegeln. W. Grüne (D. R. P. Nr. 146 124) empfiehlt die Herstellung von Metallschrift oder -Verzierung auf Glasspiegeln durch Aufbringen der Schrift oder der Verzierung in einem Bindemittel auf das Glas, Einstäuben mittels eines Metallpuders und Versilbern der so behandelten Glasoberfläche auf nassem Wege. Hierbei wird zum Einstäuben Aluminium verwendet.

Herstellung eines Ueberzuges auf durchsichtigen Gegenständen. Das Verfahren von J. E. Reynolds (D. R. P. Nr. 148 893) betrifft die Herstellung reflectirender Schwefelbleiüberzüge auf Glas durch Thioharnstoff und Bleitartrat nach Pat. 144 582 (J. 1903, 413). Einerseits werden etwa 15 g Thioharnstoff in 1 l Wasser, andererseits etwa 75 g frisch gefälltes und gut gewaschenes Bleitartrat in einem etwa 40 g Aetznatron enthaltenden Liter Wasser aufgelöst. Etwa 4 Th. der ersten Lösung werden mit etwa 6 Th. destillirten Wassers und mit soviel der zweiten Lösung versetzt, dass deren Rauminhalt $\frac{1}{40}$ bis $\frac{1}{50}$ der 4 Raumtheile der ersten Lösung beträgt, wobei die während des Gebrauches der Mischung zuzusetzende weitere Menge der zweiten Lösung auf zwei Raumtheile bemessen wird. Im Uebrigen verfährt man zur Erzeugung des Ueberzuges in der in dem Hauptpatent angegebenen Weise.

Metallische Ueberzüge, Verzierungen u. dgl. auf Glas werden nach J. Duc (D. R. P. Nr. 145 629) erhalten durch Auftragen von Metalloxyden oder anderen Metallverbindungen auf den Glasgegenstand und Erhitzen desselben in reducirender Atmosphäre. Um die Ueberzüge zu verstärken, setzt man die Gegenstände nach der ersten Reduction einer oxydirenden Atmosphäre und darauf einer wiederholten Reduction und Oxydation aus. Man erhält so auf dem Gegenstand festhaftende, stark reflectirende Metallschichten.

Die Aetzdruckfarbe zum Aetzen von Glas besteht nach B. Z. Meth (D. R. P. Nr. 148 724) aus einem streichbaren, sauren Gemisch von mit Fluorammonium gesättigter concentrirter Flusssäure mit Magnesiumcarbonat und Dextrin, sowie gegebenenfalls einem Färbemittel.

Herstellung von Ringen aus hohlen oder vollen Glasstangen. Nach Weiskopf & Cp. (D. R. P. Nr. 154 609) wird die Glasstange unter gleichzeitiger Erhitzung auf einen der Form der herzustellenden Ringe entsprechenden, in Drehung versetzten Körper

aus hitzebeständigem Stoffe in sich nicht berührenden Schraubenlinien aufgewunden. Die dadurch entstehenden Schraubengänge werden in einzelne Windungen zerlegt und im weichen Zustande in eine Ebene gebracht. Die Stossfuge der Glasringe wird durch einen herumgelegten Metallstreifen geschlossen.

Durchlochungen an Glaskörpern werden nach E. Jähde (D. R. P. Nr. 154 415) mittels der Stichflamme in der Weise hergestellt, dass das Durchschmelzen mit der Stichflamme in unmittelbarem Anschluss an das Blasen oder Pressen des Glaskörpers vorgenommen wird. Zweckmässig wird eine derart geformte Stichflamme angewendet, dass ihr Querschnitt dem Querschnitt der zu erzielenden Oeffnung entspricht.

Herstellung von Verzierungen aus Glaskügelchen. Nach Th. Pfister (D. R. P. Nr. 150 388) werden die Umrissstreifen auf einer Glasplatte befestigt. Nachdem das Muster vollendet ist, wird eine Lage von mosaikartigen Glasstückchen in die durch die Conturenstreifen gebildeten Zellen eingeschüttet. Diese Mosaikstückchen können beliebige Form besitzen, also rund, quadratisch oder sonstwie gestaltet sein und ebenso durchsichtig oder durchscheinend oder opalisirend sein. Die Conturenstreifen werden dann in bekannter Weise entfernt dadurch, dass man heisses Wasser über die Platte sprüht, wodurch die Cloisons gelöst werden. Die so erzielten Conturenzellen werden dann mit Cement oder einer anderen erhärtenden Masse, wie Kitt, künstlichem Stein u. s. w. gefüllt. Dieselbe Masse wird dann ebenso über das ganze Muster gebreitet, so dass sie auch in die Zwischenräume der Glasstücke eindringt, und nachdem sie sich theilweise gesetzt hat, wird der Cement, welcher an der Oberseite der Glasstückchen haftet, entfernt, so dass nur die Zwischenräume ausgefüllt bleiben und die Stückchen dadurch zusammengehalten werden, wobei gleichzeitig der Cement das Muster auf der Grundplatte befestigt.

Verfahren zur Herstellung von Kunstverglasungen u. dgl. mittels Bleistegen mit zur Steghöhe parallelen Versteifungsstreifen von K. Oppe (D. R. P. Nr. 148 949) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Versteifungsstreifen in der Höhe um einen gewissen Betrag über den Steg überstehen.

Die Rissbildung der Glashäfen und ihre Vermeidung bespricht H. Schnurpfeil (Thonzg. 1904, 1739). Bewährte Hafmassen sind z. B.

I.

2 Th. Grödener Thon, roh,
1 „ „ „ gebrannt,
1 „ Hafenscherben.

II.

4 Th. Casseler Thon, roh,
2 „ Meissener Thon, roh,
2 „ Casseler Thon, gebrannt,
3 „ Hafenscherben,
2 „ Kapselscherben.

III.

- 1 Th. Meissener Thon, roh,
- 1 „ Casseler Thon, roh,
- 1 „ Rakonitzer Thon, gebrannt,
- 1 „ Hafenscherben.

IV.

- 5 Th. Casseler Thon, roh,
- 3 „ „ „ gebrannt,
- 3 „ Hafenscherben.

V.

- 3 Th. Bunzlauer Thon, roh,
- 2 „ Meissener Thon, roh,
- 3 „ Bunzlauer Thon, gebrannt,
- 2 „ Meissener Thon, gebrannt,
- 1 „ Hafenscherben.

Werden die Häfen gut behandelt, so werden sie bei Sodaschmelzen 12 bis 14 Wochen betriebsfähig bleiben, bei Sulfatschmelzen 8 bis 12 Wochen. — Die Rohthone dürfen nicht Schwefelkies enthalten, der die Bildung von Rissen oder auch Löchern verursacht. Ebenso müssen die wieder verwandten Hafenscherben sorgfältigst von den anhaftenden Glasstückchen oder von der darauf gebildeten Glashaut befreit werden, weil diese sonst als Flussmittel wirken und die Lebensdauer des Hafens herabsetzen. Sehr schädlich wirken auch kleine Eisentheile, welche durch die Pochstempel in die Hafenmasse gelangen. Es ist selbstverständlich, dass auch Holzsplitter u. dgl. verbrennbare Gegenstände sorgfältigst fern zu halten sind, da sie bei der Benutzung der Häfen verbrennen und letztere porös und löcherig machen würden. Sehr gewissenhaft muss auch das Mischen durchgeführt werden; die Masse kann gar nicht oft genug durcheinander gearbeitet werden. Dass durch ungenügende Mischung Rissbildung eintritt, ist leicht erklärlich, da diejenigen Stellen, welche nur aus Rohthon zusammengesetzt sind, Schwindrisse bekommen, während Magerisse da auftreten, wo sich nur gebrannter Thon in der Masse befindet. War der Wasserzusatz bei der Bereitung der Masse zu gross, so neigen die Häfen zur Bildung von sog. Wasser-rissen, was darauf zurückzuführen ist, dass beim Trocknen der Häfen die feuchteren Theile langsamer trocknen als die weniger feuchten. Dadurch entstehen gefährliche Spannungen in dem Hafenkörper, welche sich unter Rissbildung auslösen; ausserdem neigen zu nass angemachte Hafenmassen zum Schwinden. Das Anmachewasser soll lauwarm sein und vor der Verwendung durch ein haarfeines Sieb gegossen werden, um alle Unreinlichkeiten, sowie Blättchen, Strohhalme, Holzstückchen u. s. w. fernzuhalten. — Je länger der angemachte Thon lagert, je öfter und ausgiebiger er durchgetreten wird, und je mehr Werth man auf das Umschaukeln legt, um so sicherer kann man sein, der Rissbildung nach Möglichkeit vorgebeugt zu haben. Es ist unbedingt zu verwerfen, die Masse zu verarbeiten, bevor sie nicht mindestens 6 bis 8 Wochen gelagert hat. Eigentlich sollte sie sogar erst nach 10 Wochen weiterverarbeitet werden, dann wird man aber auch eine durch und durch gleichmässig feuchte

Masse haben. — Wichtig ist das Trocknen, welches 12 bis 14 Wochen dauert. Dann wird langsam getempert, schliesslich in den Schmelzofen gebracht.

Die Eigenschaften und die Untersuchung optischer Gläser im Jenaer Glaswerk beschreibt E. Zschimmer (Bayer. Ind. 1904, 129).

Für Kupferrubinglas, welches direct vom Hafen als Uebergang verarbeitet werden kann, hat sich folgender Satz bewährt:

Sand	100 k
Potasche	30 „
Borax	10 „
Salpeter	10 „
Mennige	20 „
Weinstein	2 „
Kupferoxydul	6 „
Zinnoxidul	6 „
Eisenoxydul	1 „

Alle Stoffe werden gut gepulvert und gemischt; nach einer Schmelzzeit von 5 bis 6 Std. schöpft man die Glasmasse in kaltes Wasser, mischt sie mit dem gleichen Gewichte an weichen Bleiglasscherben und legt alles wieder in den Hafen ein. Während der Schmelze, sowie zu dem Blank-schüren muss das Glas öfter geblasen werden. (Sprechs. 1904, 500.)

Goldrubingläser untersuchten H. Siedentopf und R. Zsigmondy (Ann. Phys. 1903, Sonderabdr.). Es werden in zwei Tabellen die Farben der untersuchten Goldgläser, das Verhalten derselben bei seitlicher Beleuchtung (auch im polarisirten Lichte), ferner der Goldgehalt und die Theilchengrösse übersichtlich zusammengestellt. Die Untersuchung ergab, dass die Farbennüance der Goldgläser nicht in erkennbarem Zusammenhange mit den Theilchengrössen steht. Es gibt in einzelnen Rubingläsern und auch in colloidalen Goldlösungen roth färbende Goldtheilchen, welche kleiner sind als 4 bis 7 $\mu\mu$.

Amerikanisches Opalescentglas. Alexander (Sprechs. 1903, 78) empfiehlt hierfür den Boëtius-Ofen mit überdeckten Häfen, welche der Reihe nach ausgearbeitet und gleichzeitig wieder voll geschmolzen werden. Zur Erzeugung der opalisirenden Wirkung im Glase werden dem Glassatz Feldspath und Flussspath zugesetzt; an Stelle des Kalkes treten Mennige oder kohlensaurer Baryt. Gut opalisirende Gläser geben folgende Versätze:

	I.	II.
Sand	100 Th.	100 Th.
Soda	35 „	35 „
Flussspath	20 „	40 „
Kohlensaurer Baryt	—	20 „
Feldspath	40 „	—
Mennige	5 „	—
Natronsalpeter	5 „	—

Angreifbarkeit des Glases. Nach F. Haber und H. Schwenke (Z. Elektr. 1904, 143) ist es möglich, mit elektro-

chemischen Hilfsmitteln die Prüfung eines Glases zu einer technischen Schnellmethode zu gestalten, die auch der Nichtchemiker ausführen kann. Das mit kaltem Wasser sorgfältig ausgespülte Gefäß wird mit kohlen-säurefreiem Leitfähigkeitswasser beschickt und unter Durchleiten von kohlensäurefreier Luft etwa 5 Stunden auf 80° erhitzt. Stündlich ermittelt man die Stromstärken, welche zwischen zwei kleinen, blanken Platinelektroden, die in die Flasche gesenkt werden, bei vorübergehender Einschaltung von 10, 20 und 30 Volt auftreten. Diese drei Strommessungen vereinigt man zur Auswerthung der specifischen Leitfähigkeit, und aus den Stundenwerthen der specifischen Leitfähigkeit entnimmt man die mittlere Lösungsgeschwindigkeit. Zur Qualitätsbeurtheilung des Gefäßes vergleicht man den gefundenen Werth der mittleren Lösungsgeschwindigkeit mit dem entsprechenden Werthe erprobter Flaschen.

Thonwaaren.

Grödener Thon beginnt erst bei Segerkegel 34 zu schmelzen; die Analyse ergab:

49,90	Proc.	SiO ₂ ,
34,99	„	Al ₂ O ₃ ,
1,20	„	Fe ₂ O ₃ ,
0,50	„	CaO,
0,38	„	MgO,
2,02	„	Alkalien,
11,28	„	Glühverlust.

Die rationelle Analyse:

82,58	Proc.	Thonsubstanz,
14,49	„	Quarz,
2,93	„	Feldspath.

Er eignet sich für Steingut, Schamotte, Glashäfen u. dgl. (Sprechs. 1904, 569).

Kaolin von Hohburg bei Wurzen brennt sich nach E. Cramer (Sprechs. 1904, 199) rein weiss; bei Kegel 35 beginnt er zu schmelzen. Die Analyse ergab:

SiO ₂	47,75	Proc.
Al ₂ O ₃	38,28	„
Fe ₂ O ₃	0,78	„
CaO	Spuren	
MgO	—	
Alkali	0,16	„
Glühverlust	13,50	„

Die rationelle Analyse:

Thonsubstanz	98,74	Proc.
Quarz	0,97	„
Feldspath	0,29	„

Französische Thone enthalten nach E. Lavezard und G. Vogt (Bull. encourag. 106, 65) sämtlich 0,1 bis 2,2 Proc. Titansäure. Jedenfalls spielt die Titansäure bei der Färbung der gebrannten Thone eine grössere Rolle, als man gewöhnlich glaubt, so dass ihre Bestimmung auch für die Fabrikanten von grosser Wichtigkeit ist.

Ifö-Kaolin. Nach Störmer (Wärml. Annal. 1903) findet sich am Nordende der If-Insel, Ostschenen, ein 30 m mächtiges, ausge-

zeichnetes Kaolinlager, das nach den angestellten Tiefbohrungen etwa 6 Millionen cbm enthält. Analysen ergaben:

Glühverlust	14,94
Kieselsäure	44,67
Thonerde	38,37
Eisenoxyd	1,32
Kalk	—
Magnesia	0,04
Alkalien	0,81

Keramische Masse. M. Buchner (Z. angew. 1904, 985) bespricht die Korundmasse der Steinzeugfabrik Friedrichsfeld. Zur Fabrikation derselben soll ein reiner Korund verwendet werden. Diese Bedingung erfüllt das künstlich hergestellte Product, der bei dem Thermitverfahren abfallende Korund, weil er nahezu reines Aluminiumoxyd ist, also nur geringe Verunreinigung von dem Metall enthält, dessen Oxyd mittels des Aluminiums reducirt wurde. In Folge seiner Entstehung bei einer Temperatur von nahezu 3000° ist er ein sehr dichter, hochfeuerfester Stoff von ausserordentlicher Säurebeständigkeit. — Wird er keramischen Massen, wie Thon oder Kaolin, zugesetzt, so überträgt er seine Eigenschaften auf diese, mit welchen er sich zu Mischungen verarbeiten und brennen lässt, die sich wie homogene Massen verhalten. Diese Massen sind nach dem Brennen säurefest und gegenüber schroffem Temperaturwechsel beständig. Die Eigenschaft der Korundmasse, höchsten Hitzegraden und schroffen Temperaturwechseln zu widerstehen, beruht darauf, dass sie volumenbeständig ist, d. h. sie schwindet nicht wie gebrannter Thon, der beim Brennen eine Schwindung von 10 bis 12 Proc. zeigt. Diese Schwindung lässt sich durch Zusatz von Korund bis auf 0 Proc. herabdrücken. — Es gibt Korundmassen, die dem Steinzeug in Bezug auf Zugfestigkeit und federnde Dehnung überlegen sind. So ergab die Untersuchung an der Masse M₄, dass sie eine Zugfestigkeit von 61,2 k/qc hat, dass die gesammte Dehnung 0,0149, die bleibende 0,0019, die federnde 0,012 Proc. betrug. Es sind dies im Vergleich zu den entsprechenden Zahlen bei Metallen nur sehr geringe Werthe, aber als man an Steinzeugkörpern die gleichen Eigenschaften feststellen liess, wurde gefunden, dass die Zugfestigkeit 44 k betrug und die Dehnung 0,0097, die bleibende 0,0002, die federnde 0,0095 Proc. Bekanntlich ist die federnde Dehnung von maassgebendem Einfluss für die Construction von Hohlgefässen, welche Druck ausgesetzt werden sollen. Je elastischer ein Material ist, mit um so grösserer Sicherheit ist es verwendbar. Was die Druckfestigkeit der Korundmassen anbelangt, so hat z. B. die Masse M₅ eine durchschnittliche Druckfestigkeit von 1725 bis 2685 k/qc.

Vermehrung des Bindevermögens der Thone. Nach Versuchen des Chemischen Laboratoriums für Thonindustrie (Thonzg. 1904, 642) übt die Nasslagerung an sich, ohne Zusätze, einen günstigen Einfluss aus, aber die längere Dauer der Lagerung scheint von

nicht so grossem Einfluss zu sein, wie man zunächst annehmen möchte. Setzt man das Bindevermögen des ungelagert verformten Kaolins = 1, so betrug die entsprechende Zahl nach einer Lagerung von 3 Wochen 1,35. Durch Ausdehnung der Lagerung auf 6 Monate wurde zwar noch eine Erhöhung herbeigeführt, jedoch war die Steigerung nicht sehr erheblich, von 1,35 auf 1,39. Der Zusatz von Stärke zeigte keine Wirkung; die Zahlen nach 3 Wochen und 6 Monaten sind, auf dieselbe Einheit bezogen, 1,32 und 1,37, unterscheiden sich also nicht von den ohne Zusatz gefundenen. Dextrin wirkte unmittelbar als Klebstoff und erhöhte das Bindevermögen nach 3 Wochen von 1 auf 3,0; bei längerer Dauer trat dagegen ein Rückschritt ein, das Bindevermögen war nur noch das 2,63fache. Offenbar ist diese Erscheinung auf Zersetzung des Dextrins durch Fäulniss zurückzuführen. Im höchsten Grade beachtenswerth ist die Wirkung der Gerbsäure. Die Erhöhung des Bindevermögens ist nach 3 Wochen schon erheblich, dasselbe steigt auf das 1,75fache. Aber erst bei länger dauernder Einwirkung kommt die Gerbsäure im vollen Maasse zur Geltung: nach 6 Monaten war das Bindevermögen auf das 3,22fache gestiegen.

Einwirkung von Tannin auf Thon. H. Ries (Z. angew. 1904, 1218) versetzte verschiedene Thone mit 0,5 bis 2 Proc. Tannin, Catechu oder auch Strohemulsion. Es ergab sich, dass dadurch die Menge Wasser, welche dem Thon zugesetzt werden musste, um ihn hinlänglich plastisch zum Formen zu machen, bedeutend verringert wurde. Eine natürliche Folge der erforderlichen geringeren Wassermenge war eine entsprechende Abnahme der Luft- und Feuerschwindung. Ein weiteres durch die Behandlung mit Tannin und Strohemulsion erzielttes Ergebniss bestand darin, dass die Zugfestigkeit ungemein dadurch erhöht wurde. Bei der Prüfung der Zugfestigkeit von gebranntem Thon wurden zwei Thone verwendet, Kaolin aus North Carolina und Kaolin aus Hockessin, Delaware. Beide wurden mit 2 Proc. Catechu behandelt und die aus der Mischung geformten Briketts eine Stunde lang bei 800° gebrannt. Wenn der Thon härter gebrannt wird, als nothwendig ist, um das Tannin abzubrennen, scheint sich der Unterschied in der Zugfestigkeit von behandeltem und nichtbehandeltem Thone zu verringern. — Bei dem North Carolina-Kaolin wurde eine Maximalzugfestigkeit von 23,20 k/qc beobachtet. Die Erklärung für die durch die Behandlung mit Tannin erzielte Erhöhung der Plasticität und Stärke des Thones findet Ries in der dadurch verursachten Veränderung seiner Structur. Bekanntlich besteht der Thon in natürlichem Zustande aus fischroggenförmigen Anhäufungen von Körnchen. Durch die Behandlung werden diese Anhäufungen aufgelöst, die einzelnen Körnchen werden voneinander getrennt, und die ganze Masse erhält eine gleichförmige Structur. — Eine kleine Menge Thon wurde mit Wasser gemischt und zeigte unter dem Mikroskop die regelmässigen Anhäufungen von Körnchen; nachdem man dieselbe Masse indessen mit etwas Gallusgerbsäure umgerührt und darauf eine Zeitlang hatte ruhen lassen, fand sich, dass der grösste Theil

der Anhäufungen verschwunden war, und statt dessen der Thon eine gleichförmige schlammige Beschaffenheit angenommen hatte.

Das Faulen der Thone. Nach P. Rohland (Z. anorg. 1904, 325) kommt die Plasticität allen Stoffen zu, die colloidale Lösungen mit Wasser zu bilden vermögen. Thon- und Porzellanmassen enthalten solche Colloidstoffe anorganischer und organischer Natur (Thonerdehydrat, Kieselsäure, Dextrin u. s. w.). Die Vereinigung solcher Colloidstoffe im gelösten Zustande mit dem Aluminiumsilicat ist als Ursache der Plasticität anzusehen, und diese kann durch Zugabe der Colloidstoffe (Gerbsäure, Dextrin, Thonerdehydrat u. s. w.) gesteigert werden. Der Plasticitätseintritt kann durch bestimmte Zusätze (Salzsäure und ihre Aluminium- und Eisensalze, Schwefelsäure, Natron, Kali, Calciumhydroxyd, Natriumsilicat u. s. w.) katalytisch beschleunigt werden. — Beim Lagern der Thonerde werden die Hydroxylionen der mit den Thonmassen in Berührung stehenden Lösungen durch Gährung organischer Stoffe neutralisirt und die im Ueberschuss auftretenden Wasserstoffionen beschleunigen den Plasticitätseintritt.

Die Herstellung glasierter Thonwaaren in einem einzigen Arbeitsvorgang geschieht nach A. Bigot (D. R. P. Nr. 149 850) in der Weise, dass man pulverförmige keramische Massen und Glasurmassen in Formen unter- oder übereinander schichtet, beide Schichten zusammenpresst und die so erhaltenen Formlinge brennt.

Die zur Verhütung von Ausblühungen dienende Begussmasse für Lehm- und Thonwaaren von M. Perkiewicz (D. R. P. Nr. 151 672) besteht aus einer Mischung von Mehlkleister und Leim oder Dextrin.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 156 192) wird die Verhinderung des Ausblühens von Thonwaaren beim Schmauchen durch Ueberziehen der Formlinge mit einer Mischung von Mehlkleister und Leim oder Dextrin dadurch gefördert, dass man der Thonmasse eine geringe Menge schwefelsaurer Thonerde zusetzt, damit der Leim in eine unlösliche Form übergeführt wird.

Verfahren zum Verzieren von Hartporzellan-Gegenständen. Nach Société Viltard frères & Collet werden Durchbrechungen oder Aussparungen der Gegenstände unter Benutzung eines Zwischenmittels (Flussmittels) mit beliebig gefärbter Glasurmasse (Email) ausgefüllt.

Die Vorrichtung zum Auftragen flüssiger Begussmasse auf stark profilirte Thonwaaren u. dgl., welche unter einer Vertheilungsvorrichtung in schräg aufsteigender Richtung auf einem Förderbande vorbeigeführt werden, von M. Perkiewicz (D. R. P. Nr. 156 267), ist dadurch gekennzeichnet, dass das Förderband auch nach der Seite geneigt wird, damit die Begussmasse auch nach der Seite hin ablaufen kann.

Haltbare, zum Schwinden oder Werfen wenig neigende Thonwaaren werden nach Acheson Comp. (D. R. P.

Nr. 155 513) in der Weise hergestellt, dass man das Rohmaterial mit Tannin oder einem anderen gerbstoffhaltigen Stoffe behandelt. (S. 440.)

Behandlung von wasserdicht gemachten Ziegelsteinen o. dgl. behufs Entfernung der hierzu benutzten Stoffe von der Oberfläche. Nach R. Farnham (D. R. P. Nr. 153 412) wird die überflüssige Imprägnirmasse mittels eines Sandstrahlgebläses von der Stein-oberfläche entfernt.

Herstellung eines dichten, säurefesten Ueberzuges auf Steinen u. dgl. Nach F. A. Werle (D. R. P. Nr. 153 637) wird eine Mischung geschmolzenen Schwefels mit einem säurefesten, fein gepulverten Stoffe, z. B. Graphit, auf die Oberfläche des Gegenstandes, dessen Temperatur unterhalb der Schmelztemperatur des Schwefels gehalten wird, aufgebracht.

Herstellung von Dinassteinen. Nach E. Pohl (D. R. P. Nr. 150 628) werden Dinassteine erhalten, wenn man aus einer innigen Mischung von Sand u. dgl. mit Portland- oder ähnlichen künstlichen oder natürlichen Cementen oder kalkarmen Cementen mit Kalkzusatz, oder Gemischen der vorgenannten Stoffe Formlinge herstellt und diese nach dem an der Luft oder im Wasser erfolgten Abbinden des Cementes brennt.

Ringofen mit zweiringförmigen Schmauchkanälen. Nach F. Beyer (D. R. P. Nr. 151 858) sind in jedem der beiden Schmauchkanäle so viele Absperrschieber, als Ringofenkammern vorhanden sind, angebracht.

Brennofen für feuerfeste Steine. Nach R. Eckardt (D. R. P. Nr. 153 216) sind die Kammern durch ein Kanalsystem derartig miteinander verbunden, dass die Verbrennungsluft durch die abgebrannten Kammern und die aus der Brennkammer abziehenden Feuer-gase in die folgenden Kammern nach Belieben von oben nach unten oder von unten nach oben geführt werden können. Sollen z. B. die Gase die Kammer 2 von unten nach oben, die Kammer 3 von oben nach unten durchstreichen, so wird das Ventil i (Fig. 186 u. 187) geöffnet, die Gase gehen durch den in der Mitte der Kammer 2 längslaufenden Kanal h,

Fig. 186.

treten durch sich daran anschliessende Seitenkanäle g und deren Oeffnungen o in den Ofen 2, durchstreichen diesen aufwärts und ziehen durch die Gewölbeöffnungen a nach dem Kanal b. Der Kanal b hat zwei

Abzweigungen, einmal die wagrecht abgehenden Kanäle *q*, zum ändern die Schächte *c*, die nach unten gehen. In diesem Falle ist *q* durch den Schieber *sch* geschlossen, während das Ventil *i*¹ gezogen ist. Die Gase fallen also in den Schächten *c* hinunter, treten in die wagrecht laufenden Kanäle *d* von Kammer 3 ein, steigen von hier in den Schächten *s* hoch, gehen dann vermittle der Seitenzweige *s*¹ unter den Rost, durchstreichen diesen, treten über die Feuerbrücken *t* in die Kammer 3 und verlassen die Kammer 3 durch

Fig. 187.

die Schöffnungen *o*, um nach dem Rauchsammler abgeführt zu werden. — Ebenso wie die Kammer 1 von oben nach unten befeuert wird, kann die Feuerführung der Gase von unten nach oben erfolgen; man lässt also in Kammer 1 die Gase durch die Gewölbeöffnungen *a* in den Kanal *b* und, da der Kanal *q* wieder geschlossen ist, in den Kanal *c* einfallen; von da gehen sie weiter nach Kanal *d* der Kammer 2 und gelangen schliesslich bis an die Feuerbrücke *t*. Durch veränderte Ventileinstellung geht diesmal der Gang der Gase nicht durch den Innenraum der Kammer 2, sondern unmittelbar von *t* nach *a*. Von *a* gehen dann die Gase weiter nach Kammer 3. — Bei der Feuerführung in den beiden Kammern 2 und 3 nur von unten nach oben ist der Gang der Gase genau so wie im Falle 1 bis zu der Stelle, wo der Kanal zwei Abzweigungen, den wagrecht verlaufenden Kanal *q*, sowie den nach unten fallenden Schacht *c* hat. Diesmal ist Schacht *c* durch das Ventil *i*¹ geschlossen, dagegen der Schieber des Kanals *q* gezogen; die Folge ist, dass die von *b* kommenden Gase durch *q* nach dem Schacht *k* gelangen. Von *k* gehen die Gase wieder nach Kanal *h* der dritten Kammer, hier vollzieht sich dasselbe noch einmal wie bei Kammer 2.

Braunkohlenbriketts für Ringofenstreufeuer empfiehlt C. Löser (Braunk. 3, 3). — Nach A. Rischer (Thonzg. 1904, 1006) sind die Brikette nicht zu brechen. Erwägt man, dass im Allgemeinen die deutsche Braunkohle einen höheren Schwefelgehalt hat als die böhmische, und ausserdem die deutsche Braunkohle einen reichlicheren Rückstand an Asche hinterlässt, welche sehr locker ist und in Folge dessen durch den Zug im Ofen weit weggetragen wird, so sind die Verfärbungen leicht erklärlich, welche sich in allen Betrieben zeigten, die vordem böhmische Braunkohlen verwandten und zur Brikettfeuerung übergingen.

Schmauchverfahren. Meinungsverschiedenheit zwischen F. Beyer (Thonzg. 1904, 1165 u. 1316), R. Burghardt (Thonzg. 1904, 1181 u. 1404) und H. Spitta (das. S. 1371).

Das Brennen im Ringofen bespricht E. Tuschhoff (Thonzg. 1904, 1278).

Arbeiten in warmen Räumen. G. Paschke (Thonzg. 1904, 978) hat zahlreiche Messungen ausgeführt. Darnach ist naturgemäss der wärmste Raum der Brennkanal des Ringofens. Durch seine geringe Breite und Höhe wirken die ausstrahlenden Wände unmittelbar auf die im Brennkanal arbeitenden Leute. Von 46 Temperaturangaben ist in 2 Fällen eine Temperatur von 65° ermittelt worden, während die Durchschnittstemperatur 45° beträgt. Dagegen sind die Temperaturen der in dieser Hitze arbeitenden Personen als verhältnissmässig niedrig zu bezeichnen, nämlich $36,8^{\circ}$ und $36,25^{\circ}$. In den 46 Fällen der Temperaturmessungen der Ofenleute war in einem Falle bei der allerdings auch ganz ansehnlichen Wärme des Ofenkanals von 57° als Höchsttemperatur $38,1^{\circ}$ beobachtet worden. — Auf die zahlreichen sonstigen Angaben muss verwiesen werden. Schliesslich werden folgende Schlüsse gezogen: Für Personen, welche sich mehrere Stunden in demselben Arbeitsraume aufhalten, ist als Höchsttemperatur der Arbeitsräume eine um 10° höhere Temperatur als die Körpertemperatur zulässig, allerdings stets unter Voraussetzung einer genügenden Ventilation und Luftfeuchtigkeit des Arbeitsraumes. Diese Forderung wird durch die physiologische Thatsache begründet, dass die Grenze, bei welcher eine Wärmeregulation durch die Haut noch stattfindet, innerhalb einer Temperatur liegt, welche sich von derjenigen der Haut um $11,6^{\circ}$ unterscheidet. — Alle Arbeitsräume sind genügend zu ventiliren. Dies ist der Fall, wenn in dem betreffenden Arbeitsraum kein Geruch menschlicher Ausdünstungen wahrnehmbar ist. Die für die Gesundheit der Arbeiter nöthige Luftfeuchtigkeit sei stets diejenige der Aussenluft. — Wenn Arbeiter bei ihrer Thätigkeit einen Wechsel von warmer und Aussenluft erfahren, wie z. B. Ofenarbeiter, so richte man die Anlagen so ein, dass dieser Wechsel nicht plötzlich vor sich gehe, sondern in der Zeit mehrerer Athemzüge in einer fortschreitenden Uebergangstemperatur, letztere wird, z. B. bei Oefen, erreicht durch den Umbau des Ofens durch allseitig geschlossene Trocken- bez. Fabrikationsräume. — Besonders für Ringöfen gilt der Satz, dass die Ofen- und Feuerarbeiter des Ofens um so besser wegkommen, je grösser, allerdings bis zu einer gewissen Grenze, der Zug ist, mit welchem man arbeitet. Ein Arbeiten mit starkem Zug ist also nicht allein für den Arbeitgeber, sondern auch für die Arbeitnehmer vortheilhaft. — Einen grossen Einfluss auf das Wohlbefinden der Arbeiter und Arbeiterinnen während der Arbeit in warmen Räumen besitzt eine zweckmässige Kleidung. Während alle edleren Körpertheile vor Erkältung geschützt werden müssen, ist die Oberfläche der freien Haut thunlichst zu vergrössern (blosse Füsse, blosser Hals, blosse Arme, keine beengende Kleidung), da gerade die Haut die Regelung zwischen der Temperatur des Körpers und derjenigen der Umgebung in einer für den Körper vortheilhaften Weise besorgt. Wo es sich also irgend ohne allzu grosse Kosten anbringen lässt, geeignete Badevorrichtungen für das Arbeitspersonal zu errichten, da ist in ausreichendem Maasse Rücksicht genommen auf die Erhaltung und Stärkung der Arbeitskraft unserer Arbeit.

Das Verhalten von Thon in Salzlösungen untersuchte H. Hirsch (Thonzg. 1904, 491). Die bisherigen Versuche ergaben, dass Thone beim Niedersinken in einer Chlorbaryumlösung einen Theil des Salzes mit niederreißen und dass die Menge von der Concentration der Lösung und der Art des Thones abhängt. Die gleiche Eigenthümlichkeit tritt bei zahlreichen Salzen auf, bald in stärkerem, bald in schwächerem Grade. Es werden ausser den Baryumsalzen, Blei- und Aluminiumsalze stark zurückgehalten, geringer ist die Absorption der Strontiumsalze und noch kleiner die der Magnesia- und Calciumsalze. Alkalisalze werden mit Ausnahme des Carbonats nicht niedergerissen. Ferner ist ausser der Base auch die Säure des Salzes von Einfluss, während die Chloride und Nitrate im Allgemeinen absorbirt werden, wird kein lösliches schwefelsaures Salz zurückgehalten.

Ausblühungen von Ziegeln. Mäckler (Thonzg. 1904, 436) untersuchte Ziegel von 14 verschiedenen Ziegeleien. Die Proben wurden längere Zeit mit Wasser getränkt und dann langsam getrocknet. Dieses Tränkverfahren ist als ein ausserordentlich scharfes Prüfungsverfahren anzusehen, welches selbst da noch Spuren von Ausblühungen hervorruft, wo in der Praxis solche nicht vorkommen. Dieser Umstand ist der Verwendung des Verfahrens zur Prüfung von Ziegeln nicht hinderlich, nur muss man bei Anwendung desselben sich dessen bewusst sein, dass es zu scharfe Resultate gibt. Finden sich also bei Prüfungen nach dem Tränkverfahren nur Spuren von Ausblühungen, so ist der Ziegel für die Praxis noch als unbedenklich anzusehen; nur wenn das Tränkverfahren starke Ausblühungen liefert, sind auch in der Praxis schädliche Ausblühungen zu erwarten. Der Fall, dass in der Praxis Ausblühungen beobachtet wurden und beim Tränkverfahren sich keine zeigten, ist niemals vorgekommen; es ist dabei zu bemerken, dass man auf das langsame Trocknen nach dem Tränken besonderes Gewicht legt. Die chemische Untersuchung dagegen kann für sich allein nicht als ein zuverlässiger Weg angesehen werden, um zu ermitteln, ob der Ziegel Ausblühungen geben wird oder nicht. Es geht zwar aus den Versuchen hervor, dass als schädliche Salze im Wesentlichen nur schwefelsaure Magnesia und schwefelsaures Natron anzusehen sind, also die beiden Salze, welche mit viel Wasser krystallisiren, während schwefelsaures Kali und schwefelsaurer Kalk sich als unschädlich herausstellten. Dagegen führt die Anwesenheit von schwefelsaurer Magnesia oder Natron durchaus nicht immer zu Ausblühungen. Wäre dies der Fall, so müssten alle Ziegel Ausblühungen zeigen. Denn unter ungünstigen Umständen ruft schon 0,01 Proc. starke Ausblühungen hervor, und Ziegel, die weniger als 0,01 Proc. leicht lösliche Salze enthalten, sind selten. Auf Grund der chemischen Untersuchung kann man daher nur beim Auffinden grösserer Mengen der leichtlöslichen Salze mit Sicherheit auf das Auftreten von Ausblühungen schliessen; bei Anwesenheit geringerer Mengen dagegen hängt das Auftreten oder Nichtauftreten von Ausblühungen einerseits von den Porositätsverhältnissen, andererseits davon ab, ob die Salze fest

an die Ziegelmasse gebunden sind oder nicht. Dies aber lässt sich nur durch das Tränkverfahren, nicht durch die chemische Analyse entscheiden. — Dennoch ist die Kenntniss der Menge der leichtlöslichen Salze, also die chemische Analyse, beim Auftreten von Ausblühungen von grossem Werthe. Beruhen die Ausblühungen auf geringen Mengen von Salzen, so werden sie zwar bei Neubauten in den ersten Jahren unter geeigneten Umständen, z. B. beim Thauwetter, bei Durchnässung des Mauerwerks u. s. w. sich zeigen. Bald aber werden sie vom Winde weggeführt oder vom Regen abgewaschen. Dies wird sich einige Male wiederholen. Nach einigen Jahren jedoch wird ihr Wiedererscheinen aufhören, weil der Bestand des Mauerwerks an leichtlöslichen Salzen aufgebraucht ist. Liegen jedoch grosse Mengen von Magnesia- oder Natronsalzen den Ausblühungen zu Grunde, so werden diese sich immer wiederholen und können schliesslich die Oberfläche der Ziegel zerstören.

Carborundum ist nach R. Sotter (Sprechs. 1904, 335) ein äusserst werthvolles feuerfestes Material, welches als Ueberzug auf Gasretorten u. dgl. verwendet wird, indem man einen Carborundcement verwendet, der mit einem Pinsel auf die betreffenden Stücke, nachdem ihre Oberfläche gesäubert ist, aufgetragen wird. Zweckmässig gibt man dem Ueberzuge eine Stärke von 1 bis 1,5 mm Dicke. Nachdem der Ueberzug 24 Std. getrocknet hat, wärmt man die Stücke langsam an und steigert dann vorsichtig fortschreitend die Hitze. Zum Ueberziehen von 1 qm Schamottefläche in der Stärke von 1,5 mm gebraucht man 1,5 k Carborundcement.

Lösliche Salze in Schamotte. Nach Untersuchung des chem. Laboratoriums für Thonindustrie (Thonzg. 1904, 1707) enthielt Bruchschamotte grosse Mengen Natriumsulfat, welche beim Brennen der Steine verdampfte und die Ziegel unverkäuflich machte.

Den Einfluss von Feldspath und Quarz auf Thon prüfte E. Berdel (Sprechs. 1904, 675, 715 u. 827). Der Feldspath (norwegischen Ursprungs) zeigte folgendes Verhalten: Das spec. Gewicht blieb bis S.-K. 1 constant = 2,57 und fiel dann bis S.-K. 8 auf den Werth 2,50. Der Rückgang der Dichte liess sich weiter verfolgen: der nach dem Schmelzen erstarrte Feldspath hatte das spec. Gew. 2,39. Das Spaltenvolumen betrug beim rohen Feldspath 0,33 des Gesamtvolumens, wuchs bis zum S.-K. 1 gleichmässig auf 1,95 Proc., um dann beim Segerkegel 2 plötzlich ein Maximum bei 3,5 Proc. zu erreichen. Von S.-K. 5 deutet ein rascher Abfall der Werthe auf beginnende Sinterung. Für die Praxis geht daraus hervor, dass das Mürbebrennen des Feldspaths am besten bei S.-K. 2 bis 3 erfolgen sollte. — Beim Quarz liess sich das Spaltenvolumen nicht bestimmen. Das spec. Gew. des Quarzes fiel bis S.-K. 8 von 2,65 gleichmässig auf 2,60. — Um die Verhältnisse für die zu untersuchenden Massen möglichst einfach zu gestalten, wurde als Grundlage geschlämmter Zettlitzer Kaolin mit ungefähr 99 Proc. Thonsubstanz gewählt. Für den Kaolin wurde die Porosität und die Schwindung (von lufttrockenem Zustande aus) bestimmt. Die Schwindung zeigte

von S.-K. 2 an ein rasches Ansteigen bis S.-K. 5, die Porosität fiel in demselben Intervall sehr schnell. — Für die Zusammensetzung der Massen wurde der Feldspath und Quarz gesiebt und derjenige Antheil verwendet, der durch das 900-Maschensieb durchgegangen, aber auf dem 5000-Maschensieb liegen geblieben war. — Die verzögernde Wirkung des Quarzes auf Contraction und Schwindung steht ausser Frage, doch ist die Wirkung der Menge des zugesetzten Quarzes nicht proportional. Sie erreicht vielmehr bei einer bestimmten Mischung ein Maximum (unter den gewählten Verhältnissen 1:1). Die schon von Aron beobachtete Steigerung der Porosität und Verringerung der Schwindung mit steigender Brenntemperatur konnte für Mischungen mit mehr als 50 Proc. Quarz bestätigt werden. Feineres Korn schränkt die charakteristischen Wirkungen des Quarzes ein. — Wie zu erwarten war, wirken Feldspath und Quarz in derselben Masse einander entgegen, wobei es von der relativen Menge der beiden Bestandtheile und der Temperatur abhängt, wie das Endresultat ausfällt. Feldspathmassen werden durch Quarzzusatz bei niederer Temperatur sehr wesentlich, bei höherer nur wenig beeinflusst. Eine stärkere Veränderung erleiden im Allgemeinen die Quarzmassen durch Feldspathzusatz, besonders zwischen S.-K. 1 und 5. — Von Halleschem Thon wurden vier Schlammproducte untersucht:

	Thon- sub- stanz	Quarz	Feld- spath	Porositäts- volumen	Schwindung
	Proc.	Proc.	Proc.	Nach dem Brennen bei S.-K. 09 und S.-K. 8	
A. Hallescher Thon, im Be- triebe der Kgl. Porzellan- Manuf. geschlämmt	68,76	30,22	1,02	36,8 bis 16,8 Proc.	1,6 bis 8,6 Proc.
B. Ders. Thon nochmals in Bütten geschlämmt	79,29	19,87	0,84	37,1 bis 13,0 Proc.	3,6 bis 12,0 Proc.
C. Thon A im Schulze- Apparat bei 10 cm Ueber- druck geschlämmt	85,95	14,05		40,3 bis 3,9 Proc.	3,3 bis 12,2 Proc.
D. Thon B im Schulze- Apparat bei 5 cm Ueber- druck geschlämmt	86,4	13,6		40,1 bis 3 Proc.	3,5 bis 11,8 Proc.

Beim Nachschlämmen der Thone A und B im Schulze'schen Apparat wurden Schlammrückstände von 21,3 Proc. und 9,2 Proc. erhalten. Die Rechnung ergibt unter Berücksichtigung der bei den rationellen Analysen erhaltenen Resultate, dass in beiden Fällen der Rückstand nicht reiner Sand sein kann. Die Analyse hat das bestätigt: Der Schlammrückstand der Probe C enthielt etwa 90 Proc. Sand und 10 Proc. aufschliessbare Doppelsilicate, die bei der Analyse des ungeschlämmten

Thones als „Thonsubstanz“ gefunden waren. Zwischen S.-K. 1 und 2 wächst die Schwindung besonders rasch, während die Porosität schnell abnimmt. Bei B sind die Wirkungen des Feuers, entsprechend dem geringeren Quarzgehalt, intensiver als bei A. Bei C und D ist der Einfluss des Feuers durch die grössere Feinung des Thones weiter gesteigert, bei D mehr als bei C, weil D das feinste Korn hat. Auffallender Weise haben nach dem Brennen bei S.-K. 09 A und B geringere Porosität als C und D, doch wurde die porenverstopfende Wirkung eines bestimmten Quarzgehaltes bei ganz niedriger Brenntemperatur auch bei der Mischung mit Zettlitzer Kaolin beobachtet. — Die energische Wirkung des Feuers auf geringe Porosität und Schwindung begann namentlich bei B, C und D schon bei Temperaturen zwischen S.-K. 09 und S.-K. 1, während bei den Mischungen mit Zettlitzer Kaolin erst zwischen S.-K. 1 und 2 eine starke Beeinflussung festgestellt worden war. — Nach fernerem Versuchen wirkte Feldspath allein auf den Halleschen Thon ähnlich wie auf Zettlitzer Kaolin, der Knickpunkt in den Curven für Porosität und Schwindung zwischen S.-K. 1 und 2 war wieder scharf zu erkennen. Der Quarz übte den verzögernden Einfluss auf Dichtwerden und Schwindung aus, er kam aber weniger zur Geltung als in der Mischung mit Zettlitzer Kaolin. Bei einer Masse aus Halleschem Thon (59,3 Proc.), Feldspath (6,3 Proc.) und Quarz (34,4 Proc.) war die verkittende Wirkung des Feldspaths schon bei S.-K. 2 deutlich zu erkennen. Ein geringer Zusatz von Feldspath ist also auch bei niedrig gebrannten Steingutmassen berechtigt. — Der bei dem reinen Halleschen Thon beobachtete Einfluss des Feuers zwischen S.-K. 09 und 1, also vor dem Einsetzen der charakteristischen Feldspathwirkung, wurde auch bei den Mischungen mit Feldspath und Feldspath-Quarz festgestellt. Berdel glaubt, dass die Erscheinung auf die aufschliessbaren und als Flussmittel wirkenden Silicate des Thones zurückzuführen ist, dass also keine spezifische Eigenschaft der plastischen Thonsubstanz vorliegt. Er findet eine Stütze für diese Anschauung in der Thatsache, dass blosser Quarzzusatz die eigentümliche Wirkung des Feuers zwischen S.-K. 09 und 1 aufhebt.

Krystallglasuren für Steingut. C. Tittl (Sprechs. 1903, 151) empfiehlt hierfür:

23,46	Th. calcinirter Potasche,
8,00	„ Kalkspath,
27,58	„ Baryumcarbonat,
191,00	„ kryst. Borax,
135,27	„ Zinkoxyd,
66,72	„ Feldspath,
246,00	„ Sand von Hohenbocka.

Als Masse:

556	Th. Rörstrandfeldspath,
1050	„ Iöthainer Thon,
750	„ Zettlitzer Kaolin,
760	„ Sand von Hohenbocka.

Als Gussmasse: 100 k trockene Masse, 200 g Ammoniak soda und 50 l Wasser. Für die Herstellung der Krystallglasuren ist es zweckmässig, die Steingutgefässe zunächst schwach zu verglühen bei etwa Segerkegel 08; dann werden dieselben, wenn zugleich farbige Wirkungen erzielt werden sollen, mit den bekannten Farblösungen in Glycerin behandelt, abermals schwach ausgeglüht und sodann glasirt. Mit der Glasur erhalten die Erzeugnisse das schärfere Feuer bei Segerkegel 2.

Majolika. Als Steingutmasse hat sich (nach Sprechs. 1904, 385) bewährt: 400 Th. Quarzsand, 300 Th. Kalkspath oder Kreide, 200 Th. Pfeifenthon aus Vallendar, 150 Th. Lautersheimer Kaolinthon, 50 Th. Kaolin von Grünstadt oder China Clay. Durch einen Zusatz von 5 Th. rothbrennenden Ockerthon kann man die Masse elfenbeinfarben tönen. Als Glasur für eine Glattbrandtemperatur von Segerkegel 05 (1050°) frittet man 140 k Feldspath, 100 k Quarzsand, 65 k Mennige, 100 k Borax, 15 k Kaolin, 25 k Kreide und bildet die gebrauchsfähige Glasur aus 500 k dieser Fritte, die man auf der Mühle mit 125 k Feldspath, 125 k Quarzsand und 250 k Bleiweiss fein mahlt.

Pinkglasuren. Hull (Sprechs. 1904, 1413) empfiehlt eine Farbe, welche aus 26 Th. Zinnoxid, 14 Th. kohlensaurem Kalk und 1 Th. Kaliumbichromat in starkem Feuer zusammengeschmolzen wurde. Als geeignetste Glasur wurde eine Fritte von 90 Th. Borax, 95 Th. Feuerstein, 30 Th. Porzellanerde, 40 Th. Kreide, 240 Th. Bleiglätte, 90 Th. Pegmatit, 29 Th. obiger Farbe und 6 Th. Bleichromat bei Segerkegel 09 geschmolzen, gemahlen und ohne weiteren Zusatz verwendet. — Nach O. Hensel und R. C. Purdy erhält man gute Pinkglasuren bei folgender Zusammensetzung nach Aequivalenten:

Nach Hensel	I	II	III (farblose Fritte)
Na_2O . . .	0,075	0,100	0,190
CaO . . .	0,840	0,840	0,590
CrO_3 . . .	0,014	0,014	—
SiO_2 . . .	0,940	0,780	2,100
B_2O_3 . . .	0,150	0,200	0,475
SnO_2 . . .	1,000	1,000	—
Nach Purdy			
PbO . . .	—	—	0,220
Al_2O_3 . . .	—	—	0,160

Die Menge des zuzusetzenden Zinnoxides und Chromoxydes richtet sich nach der Tiefe des zu erzielenden Farbtones. — Nach Hensel wird bei den Glasuren I und II die Farbe bei vermindertem Kalkgehalte schwächer; ein Zusatz von 0,14 Aeq. BaO steigerte die Beständigkeit der Glasur gegen reducirende Einflüsse, verminderte aber die Leichtschmelzbarkeit der Glasur. Zweckmässig verwendet man nicht mehr als 0,06 bis 0,08 Aeq. BaO. Als Engobe unter der Glasur empfiehlt derselbe nach Aequivalenten eine Zusammensetzung von:

0,50 Na_2O ,
 0,10 K_2O ,
 0,20 BaO ,
 0,20 CaO ,
 0,35 Al_2O_3 ,
 3,50 SiO_2 ,
 0,20 B_2O_3 .

Molybdängelb für Porzellanscharfffeuer. Nach Hertwig (Sprechs. 1904, 791) werden 10 g kryst. $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ in 100 cc heissem Wasser gelöst, nach dem Erkalten 12 g Salzsäure von 15,5° Bé. zugegeben und die entstehende Lösung mit 1 g granulirtem Zink reducirt. Der Niederschlag wird abfiltrirt und mit kochendem Wasser behandelt. Die so erhaltene Farbe wird auf den Scherben aufgetragen, und bei 500° verglüht. Dann wird die Farbe mit einer Lösung von 66,6 Th. $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{aq}$ in 100 Th. Wasser überstrichen und das Ganze abermals verglüht. Nach dem Glasiren entwickelt sich bei S.-K. 12 ein schönes Gelb von grosser Leuchtkraft.

Bestimmung der Kieselsäure neben Silicatgemischen. Wenn man nach E. Donath (Oesterr. Chemzg. 1903, Sonderabdr.) in Silicatgemischen die „verbindungsfähige“ aus durch leicht zersetzbaren (zeolithischen) Silicaten abscheidbare Kieselsäure neben, unter gleichen Umständen nicht zersetzbaren, thonerdehaltigen Silicaten zu bestimmen hat, so muss, nachdem man die abgeschiedene Kieselsäure nach den nothwendig vorausgegangenen Behandlungen schliesslich durch Behandlung mit Sodalösung am Wasserbade in Lösung gebracht hat, in dieser Sodalösung nach der in bekannter Weise vorgenommenen Bestimmung der Kieselsäure noch die Bestimmung der gleichzeitig gelösten Mengen von Thonerde, bez. Eisenoxyd, vorgenommen werden, da sonst ein Abgang an Thonerde von 1 Proc. und mehr sich ergeben kann.

Die chemische Analyse als Maassstab der Feuerbeständigkeit der Edelthone und der Einfluss der Mahlfeinheit auf die für die Formgebung feuerfester Fabrikate werthvollsten physikalischen Eigenschaften derselben behandelt P. Jochum in einer besonderen Schrift (Verl. Thonindustrietzg.). Auf die zahlreichen Tabellen sei verwiesen. Nach den Versuchen über den Einfluss der Mahlfeinheit verringert sich mit der Siebfeinheit des Mahlgutes die Wasseraufnahme, d. h. das Formgerechtwerden wird durch grössere Mehlfeinheit beschleunigt und erleichtert. Die Siebfeinheit der reinen, bindekräftigen, fetten Edelthone beeinflusst die Trocken- und Brennschwindung in unregelmässiger, aber sehr zu beachtender Weise. Erst nach der Magerung mit Normalsand tritt eine gewisse Regelmässigkeit ein, und lässt sich diese Beeinflussung im Allgemeinen dann dahin ausdrücken, dass mit steigender Mehlfeinheit die Trocken- und Brennschwindung, also die Totalschwindung und mit ihr die Bindekraft in ihrem Widerstand gegenüber dem Wachsen des Quarzsandes im Feuer abnimmt. Thonerdereiche, hochfeuerfeste, fette und recht plastische Thone bester Sorten differiren

selbst bei der Magerung 1 Vol. Thon : 2 Vol. Normalsand in den beim Formen erhaltenen Massen mit einer Spannung von 1,5 bis 2,5 Proc. der Längen in Trocken- und Brennschwindung zwischen Normalsieb 16 = 36 Maschen auf 1 qc und Sieb 50 = 361 Maschen auf 1 qc. Im Durchschnitt aller vier Siebfeinheiten verschieben sich Trocken- und Brennschwindung um $\frac{3}{4}$ bis 1,5 Proc. der Längen und mehr je nach der Magerung. Letztere sowohl wie die Auswahl ihres Kornes ist zur möglichsten Erzielung guter Maasseinhaltung dem spec. Charakter jeder Thonsorte anzupassen. Homogen gemagerte, feinsandige, wenn auch geringer feuerbeständige Thone, wie der Mehlemer Thon, erweisen sich als die volumbeständigsten in der Formung, im Brande und in der Verwendung zu Specialzwecken im Rahmen ihrer Feuerbeständigkeit. Diese ihre natürliche Eigenschaft wird in gleicher Weise durch Magermittelversatz der höherstehenden feuerfesten Thone von diesen nicht erreicht. — Zu starkes Mageren, sowohl durch Versatz mit Quarz als auch durch Schamotte, schwächt ebenso wie die steigende Mehlfeinheit die werthvollsten physikalischen Eigenschaften des Bindethones, der als solcher in erster Linie und nicht etwa durch seine Magermittel, die ihm anzupassen sind, den pyrotechnischen Zwecken widerstehen soll. Mit der Zerstörung des Bindemittels fällt auch der Widerstand der Magerung. — Bindekraft, Dichte und Härte, Widerstandsfähigkeit gegen Zerreiben durch rutschende Masse, Druckfestigkeit werden durch unvorsichtige Magerung stark beeinträchtigt. Die Zugfestigkeiten auf 5 qc Zerreißfähigkeit der trockenen Probekörper gehen nicht in gleichem Verhältniss zur Magerung nach Volumen, sondern in einem mit der Magerung fortschreitend und unverhältnissmässig wachsenden Maasse zurück. Die Zugfestigkeit bildet das sicherste Mittel den Charakter der Thone bez. seiner werthvollsten physikalischen Eigenschaften für die Pyrotechnik und die Grenzen der für ihn passenden Magerung zu erkennen. — Vorschriften für Maasseinhaltungen im Rahmen der rigorosen Anforderungen von heute können wohl durch fehlerhaftes, zu starkes Schamottiren, und damit also unter Zerstörung der genannten werthvollen Eigenschaften einigermaassen befolgt werden, doch ist es in solchen Fällen für den Fabrikanten feuerfester Producte geboten, auf die Folgen in der Verwendung solcher Fabrikate aufmerksam zu machen und vor derselben die Beurtheilung der Qualität der Composition an sich zu seiner Deckung zu fordern. — Die Separirung des Mahlgutes von Edelthonen erscheint nach diesen Resultaten für werthvolle Specialfabrikate so geboten, dass die Trennung zwischen Normalsieb 26 und 40 vorgenommen und letztere Siebfeinheiten für sich allein unter Anpassung der Magerung und deren Körnung verwandt werden sollen. Es empfiehlt sich daneben Wasseraufnahmen, Zugfestigkeit und Totalschwindung für diese Siebfeinheiten besonders zu ermitteln. — Unterstellungen der Praxis, die aus gelber, brauner Brennfarbe des Steines oder aus „Flammenstrichen“, welche meist aus der Verwendung von uralten Brennöfen herrühren, auf die Maasseinhaltung, Güte des Brandes, der Feuerbeständigkeit oder gar den Werth des Scha-

mottefabrikates schliessen sollen, gehören in das Reich der Fabel und Unkenntniss. Die edelsten und pyrotechnisch werthvollsten feuerfesten Rohstoffe sind wie das chemisch reine Thonerdesilicat $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2$ schneeweiss nach dem Brande, und diese Farbe gilt um so eher als Zeichen ihrer sorgfältigen Aufbereitung und Behandlung, in je reinerer Flamme sie gebrannt sind. Flammenstriche deuten auf Flugasche, Unreinheiten der Kohle und Alkali-Infiltration.

Die Beziehungen zwischen der Schmelzbarkeit und der chemischen Zusammensetzung der Thone bespricht sehr ausführlich Ludwig (Thonzg. 1904, 773). Das sog. Richter'sche Gesetz über den Wirkungsgrad der verschiedenen Flussmittel erweist sich als ein besonderer Fall eines allgemeinen, für alle verdünnten Lösungen gültigen Naturgesetzes. Das Gesetz erleidet seiner Natur nach gewisse Beschränkungen. Diese sind: Es gilt nur für stark verdünnte Lösungen, in unserem Falle also nur für geringe Mengen von Flussmitteln; es gilt nicht, wenn, wie in den Ziegelthonen, die Flussmittelzahl eine grosse Höhe erreicht, und gilt erst recht nicht, wenn, wie bei den Glasuren u. dgl., die Flussmittel überwiegen. Sind die verschiedenen Stoffe nicht aufs Innigste gemischt, so kommen die Flussmittel bei der Schmelzprobe nur in beschränktem Maasse zur Geltung; es ist aber anzunehmen, dass sie in der Praxis bei lange andauerndem Erhitzen mehr zur Geltung kommen, als bei der Schmelzprobe. Das Eisen zeigt in seinen verschiedenen Oxydationsstufen eine verschiedene Wirkung, weil 1 Mol. Eisenoxyd 2 Mol. Eisenoxydul entsprechen. Da das Eisen dazu neigt, beim Schmelzen in Oxydul überzugehen, ist es bei der Berechnung als Oxydul in Rechnung zu stellen. — Die Kenntniss der Analyse ist für den Hersteller feuerfester Steine von Wichtigkeit, wenn er ein wirklich zutreffendes Urtheil über den Werth, die Eigenschaften und die Verwendbarkeit eines Thones haben will. Um bei Vergleichung mehrerer Thonanalysen auf einen Blick ein sicheres Urtheil zu gewinnen, ist die Analyse auf die Summenformel umzurechnen. — Die Beurtheilung eines feuerfesten Steines nach seinem Thonerdegehalt und nach der Summe der Flussmittel führt zu schiefen Urtheilen. Insbesondere gibt das Summiren der Gewichtsmengen der Flussmittel ein falsches Bild von dem Wirkungsgrad derselben. Bei allen Steinen, die mit geschmolzenen Silicaten in Berührung kommen, ist die Menge der Flussmittel von ganz nebensächlicher Bedeutung, dagegen die physikalische Beschaffenheit des Steines von der grössten Wichtigkeit.

Cement.

Zur Herstellung von Portlandcement werden nach F. C. W. Timm (D. R. P. Nr. 149 494) die Rohstoffe in Ring- oder Schachtöfen von ihrer Kohlensäure ganz oder theilweise befreit, dann weiter aufbereitet und in Flammöfen zu Klinkern gebrannt.

Rotirender Ofen für Cement und andere Stoffe. Nach W. Haase (D. R. P. Nr. 154 433) sind ausser der üblichen Brennstoffzuführungsstelle am Anfange der Trommel noch Zuführungsstellen für Brennstoff oder Verbrennungsluft in der Trommel so angeordnet, dass sich jede Zuführungsstelle nahe dem Ende der Sinterungszone der vorhergehenden befindet.

Verfahren zur Behandlung von Cement in drehbaren Öfen mittels Kohlenstaubfeuerung. Nach Fellner & Ziegler (D. R. P. Nr. 154 021) wird der Feuerstrahl mittels einer central gelagerten, nach allen Seiten drehbaren Düse in einem Winkel zu der senkrechten Ebene gerichtet, welcher der durch die Drehung des Ofens bewirkten Verschiebung des Brenn- oder Röstguts gegen die wagrechte Ebene entspricht.

Verfahren zur Herstellung von Cement von E. Gogler und H. Seinfeld (D. R. P. Nr. 151 810) ist eine Ausführungsform des Verfahrens gemäss Pat. 140 989, welche darin besteht, dass an Stelle der thonhaltigen Rohstoffe Sand oder reine Kieselsäure in rohem oder gebranntem Zustande benutzt wird.

Die Herstellung von Portlandcement durch Schmelzen der Rohstoffe in reducirender Atmosphäre wird nach E. H. Hurry (D. R. P. Nr. 151 809) in der Weise ausgeübt, dass das Schmelzen unter einem Druck geschieht, welcher hinreicht, die Abscheidung der Kohlensäure aus dem Kalkcarbonat vor dessen Verflüssigung zu verhindern.

Vereinigte Schachtöfen zum Brennen von Kalk, Cement u. dgl. Nach J. Neudecker (D. R. P. Nr. 152 570) geschieht das Gutbrennen stets mit aufsteigender, das Vorwärmen abwechselnd mit ab- und aufsteigender Flamme.

Cementofen für Dauerbetrieb, bei welchem eine Absaugvorrichtung oberhalb des Verbrennungsraumes vorgesehen ist, von W. Maclay (D. R. P. Nr. 155 889) ist dadurch gekennzeichnet, dass ausser dem unteren Lufteinlass noch ein zweiter oberhalb der zweck-

mässig mit einer von dem Verbrennungsraum durch eine Gicht getrennten Vorwärmekammer verbundenen Absaugeöffnung angeordnet ist, dessen Durchgangsöffnung in bekannter Weise durch eine Klappe o. dgl. geändert werden kann, so dass die Menge der den Verbrennungsraum durchströmenden Luft geregelt werden kann, ohne die Wirkung der Absaugvorrichtung ändern zu müssen, zum Zweck genauer Regelung der im Ofen herrschenden Temperatur.

Kammerofen von H. Spitta (D. R. P. Nr. 147 987). Der aus der vorhergehenden Kammer durch Oeffnungen *c* (Fig. 188) in den von den Heizwänden gebildeten Zwischenraum eintretende Hauptstrom *I* und der bei *d* eintretende Nebenstrom *II* der Heizgase münden an getrennten Stellen *e* und *f* in die nächste Kammer, um eine gleichmässige Vertheilung der Heizgase in dieser Kammer zu erreichen. *g* und *h* sind Roste. Kanal *j* dient zum Abzweigen eines weiteren Gasstromes *III*, der durch den auf dem unteren Roste *h* liegenden Brennstoff hindurchgehen und so die Heizkraft des Gasstromes *II* erhöhen soll.

Verfahren zur Erzeugung von Dampf in über dem Brennraume des Brennofens befindlichen Dampferzeugern. Nach H. Schou (D. R. P. Nr. 152 648) werden die Dampferzeuger (Röhren) (Fig. 189) in die bekannten in der Wölbung des Ofens angebrachten Schächte der

Fig. 188.

Fig. 189.

fertig oder nahezu fertig gebrannten, oder der sich bereits abkühlenden Kammern eingesenkt und nach erfolgter Abkühlung der Kammern aus den Schächten wieder entfernt.

Zur Einführung des Kühltutes in die Heizräume des Siederohrkessels ist nach W. Lessing und A. Wolff (D. R. P. Nr. 152 542) der Einfüllöffnung eine doppelwandige, aus einem cylindrischen äusseren und einem inneren Wellblechmantel bestehende, im Mantelraum Wasser enthaltende Vorkühltrummel vorgelagert.

Wärmenutzung im Cementdrehrohrofen. Bei Versuchen von J. W. Richards (Thonzg. 1904, 841) in der Fabrik der Dexter Cement Comp. in Nazareth, Pa., in einem mit bituminösem Stein-

kohlengrus befeuerten Cementdrehrohrofen von 18 m Länge und 1,8 m äusserem Durchmesser hatte die Rohmischung folgende Zusammensetzung:

Kieselsäure	13,38 Proc.
Thonerde und Eisenoxyd	6,04 „
Kalk	41,96 „
Magnesia	1,53 „
Kohlensäure	34,65 „
Wassergehalt	0,43 „

Die gebrannten Cementklinker enthielten:

Kieselsäure	21,27 Proc.
Thonerde	6,42 „
Eisenoxyd	3,18 „
Kalk	66,70 „
Magnesia	2,43 „

Die Zusammensetzung der Kohle war:

Kohlenstoff	73,60 Proc.
Wasserstoff	5,30 „
Stickstoff	1,70 „
Schwefel	0,75 „
Sauerstoff	10,00 „
Wasser	0,60 „
Asche	8,05 „

Berechneter Brennwerth für 1 k Kohle 7900 w. Der Ofen lieferte durchschnittlich 1818 k Klinker in der Stunde aus 2990 k zugeführter Rohmischung, die Flugstaubmenge betrug 100 k des Gewichtes der Rohmischung. Der Kohlenverbrauch belief sich durchschnittlich auf 50 k auf das Fass von 170 k fertigem Cement. Die Temperatur der den Ofen am unteren Ende verlassenden Klinker betrug, mit einem Le Chatelier-Pyrometer gemessen, 1200°. Die Temperatur der Gase im Schornstein 1,2 m vom oberen Ende des Ofens 820°. Die Wärme in den Klinkern, die mit 1200° aus dem Ofen kommen, betrug 290 w auf 1 k. Die Zusammensetzung der Abgase war:

Kohlensäure	10,2 Proc.
Sauerstoff	11,8 „
Kohlenoxyd	0,2 „

100 k Kohle geben 2 Fass = 345 k Klinker. Letztere enthalten:

Kalk	230 k
Magnesia	8,4 „
Eisenoxyd	11,0 „

Auf Grund der Angaben von Berthelot wurde angenommen, dass die Wärmemengen, die bei der Verbindung von Kalk und Magnesia mit Kieselsäure oder Thonerde zu Silicaten oder Aluminaten frei werden, 591 w auf 1 k Kalk und 827 w auf 1 k Magnesia betragen ¹⁾. Hieraus ergibt sich:

1) Da die Kieselsäure der Rohmischung zum Theil wenigstens an Thonerde u. dgl. gebunden war, so ist diese Berechnung zu hoch. F.

Für den Kalk . . .	135 930 w
„ die Magnesia . . .	6 889 „
	<hr/> 142 819 w

Daraus wird folgende Wärmevertheilung berechnet:

Wärme in den heissen Klinkern	10,7 Proc.
Schornsteingase	74,0 „
Wasserverdampfung	0,2 „
Austreibung der Kohlensäure d. Carbonate	2,3 „
Strahlung und Leitung	12,8 „

(Die Wärmeausnutzung im Drehrohrofen ist demnach noch recht ungünstig. ¹⁾)

Brenntemperatur des Portlandcementes bestimmte H. P. Bonde (Baumaterialk. 1904) im elektrischen Ofen. Er verwandte eine Normal-Portlandcement-Rohmischung von 76 Proc. kohlen-saurem Kalk und eine von 75 Proc. kohlen-saurem Kalk. Beide Mischungen zeigten bei 1300° ein graues Aussehen, bei 1350° verfestigte sich der Klinker und wurde dunkelgrau, während bei 1400° die Klinker eine schwarze Farbe annahmen. Bei 1450 und 1460° trat eine theilweise Schmelzung der Klinker ein. Eine Cementmischung mit 72 Proc. kohlen-saurem Kalk, welcher sehr fein gemahlen war, mit etwa 8 Proc. Rück-stand auf dem 5000-Maschensieb sinterte bereits bei 1350°. Bei 1460° trat theilweise Schmelzung ein. Dieselbe Cementroh-mischung, nur grob gemahlen, sinterte ebenfalls bei 1350°, aber schmolz selbst bei 1500° noch nicht. Eine andere Cementrohmasse mit 75 Proc. Kalkgehalt und sehr niedrigem Thonerdegehalt schmolz bereits bei 1450°, eine weitere mit sehr niedrigem Gehalt von Fe_2O_3 und ziemlich viel Alkalien sinterte bei 1350°. Ein Schlackencement (zusammengemahlene Mischung von Hochofenschlacke und Kalksteinen) sinterte zu einem schwarzen Klinker bei 1400° zusammen. Darnach liegt die Brenntemperatur für Normal-Portlandcement sehr nahe bei 1400°. Eine Herabsetzung des Ge-haltes an kohlen-saurem Kalk um 3 Proc. erniedrigt die Brenntemperatur um 50°.

Den Verhandlungen des Vereins deutscher Port-landcement-Fabrikanten am 24. und 25. Febr. 1904 sei Folgendes entnommen.

Die im Vereinslaboratorium ausgeführten Untersuchungen sämtlicher Vereinscemente nach den Normen ergaben folgende Grenz- und Mittelwerthe:

¹⁾ Vgl. F. Fischer: Taschenbuch für Feuerungstechniker, 5. Aufl., S. 154.

	Minimum	Maximum	1903 Mittel	1902 Mittel
Glühverlust	0,95	6,78	2,52	2,51
Siebrückstand				
auf 900 Maschen	0,2	5,2	1,43	1,46
" 5000 "	11,0	35,2	22,70	22,97
Specifisches Gewicht	3,049	3,213	3,112	3,142
Magnesiagehalt	0,56	3,55	1,65	1,58
Wasserzusatz zum Mörtel 1:3	8,25	9,00	8,5	8,7
Zugfestigkeit k für 1 qcm	16,42	30,66	21,78	22,43
Druckfestigkeit k für 1 qcm	162	437,1	245,0	242,9
Zugfestigkeit : Druckfestigkeit	1 : 8,0	1 : 17,9	1 : 11,2	1 : 10,8

Die Volumenbeständigkeit haben sämtliche Cemente einwandfrei bestanden. Die Analyse ergaben folgende Grenz- und Mittelwerthe:

	Minimum	Maximum	Mittel
SiO ₂	20,05	28,82	22,20
Al ₂ O ₃	4,43	9,64	7,39
Fe ₂ O ₃	0,69	5,99	3,00
CaO	57,26	67,64	63,14
MgO	0,83	3,55	1,65
SO ₂	0,70	3,01	1,66
SiO ₂ :Al ₂ O ₃	1:0,19	1:0,43	1:0,33
SiO ₂ + R ₂ O ₃ :CaO	1:1,55	1:2,27	1:1,92
SiO ₂ :R ₂ O ₃	1:0,28	1:0,62	1:0,46

Schwefelsäuregehalt der Cemente. Von Schindler wurden Cemente aus dem Handel analysirt, auf ihre charakteristischen Eigenschaften geprüft, sodann mit wechselnden Mengen Gips versetzt und auf dieselben Eigenschaften wiederum geprüft. Die Untersuchungen erstreckten sich auf Zusammensetzung, Feinheit, specifisches Gewicht, Normenfestigkeit bei längerer Wasserlagerung, Volumbeständigkeit sowohl nach den Normen in Luft und Wasser, als auch nach einer Anzahl beschleunigter Prüfungsverfahren und schliesslich noch auf die Bestimmung der Längenausdehnung von Stäbchen mittels des Bauschinger'schen Tasters bei Lagerung in Wasser und Luft. Cement 1 enthielt im Anlieferungszustande 1,53 Proc. SO₂. Sein Verhalten war durchaus normal, die Normenfestigkeiten betrugen nach 7 Tagen 21,6 k Zug und 228,3 k Druck, nach 28 Tagen 22,75 k Zug und 293,6 k Druck. Durch Steigerung des Schwefelsäuregehaltes durch Gipszusatz wurden die Festigkeiten in nachfolgender Weise geändert:

Schwefelsäure	Zugfestigkeit		Druckfestigkeit	
	7 Tage	28 Tage	7 Tage	28 Tage
1,50 Proc.	21,6	22,75	228,3	293,6
2,06	14,3	22,6	237	350
2,63	13,5	24,0	153,3	364,5
3,19	11,0	12,8	145	213
3,75	11,0	11,0	145,5	195
4,33	10,5	10,7	138,5	204

Es zeigt sich, dass die Steigerung des Schwefelsäuregehaltes gleichzeitig die Normenfestigkeit steigerte, die Grenze dafür liegt zwischen 2,63 und 3,19 Proc., bei letzterem Gehalte ist die Steigerung der Zugfestigkeit vom 7. bis 28. Tage nur noch gering, die Druckfestigkeit steigt zwar noch von 145 k auf 213 k, sie ist jedoch geringer als die ursprüngliche, weshalb die Grenze des zulässigen Schwefelsäuregehaltes wohl zwischen 2,63 und 3,19 Proc. liegen muss. — Cement 2 enthielt 1,02 Proc. Schwefelsäure und zeigte ebenfalls normales Verhalten; folgende Tabelle zeigt sein Verhalten bei der Zufügung wechselnder Mengen von Gips:

Schwefelsäure	Zugfestigkeit		Druckfestigkeit	
	7 Tage	28 Tage	7 Tage	28 Tage
1,02 Proc.	20,1	21	172	259
1,58	18,6	24,1	191	276,5
2,15	9,0	20,3	100,5	271,5
2,72	8,0	10,6	98,5	161,5
3,85	9,0	10,8	100	136,5

Hier liegt die Grenze des Zulässigen sicher zwischen 2,15 und 2,72, doch zeigt sich schon bei dem ersteren Gehalte eine Abnahme gegen die vorhergehende Reihe, während sich auch noch bei letzterer Reihe eine beträchtliche Zunahme der 28tägigen Zahlen zeigt, die sich wohl noch mehr bei den Dreimonatszahlen geltend machen wird. — Der dritte Cement enthielt 1,64 Proc. Schwefelsäure und zeigte sich bei der Normenwasserprobe als schwacher Treiber. Dieses Treiben gab sich durch eine ganz schwache Verkrümmung des Kuchens zu erkennen:

Schwefelsäure	Zugfestigkeit		Druckfestigkeit	
	7 Tage	28 Tage	7 Tage	28 Tage
1,64 Proc.	14,2	11,5	161	239
2,20	15,6	21,7	120	279,5
2,77	4,0	18,6	74,5	110
3,34	2,5	2,7	73,5	60,0
3,90	2,7	1,6	83,0	48,5
4,47	3,2	1,8	78,5	42,0

Hier wurde durch den Gipszusatz anfänglich das Treiben vollständig beseitigt und eine ganz erhebliche Festigkeitssteigerung bewirkt, während bei grösserem Zusatz (bis 2,77 Proc.) die Zugfestigkeit zwar immer noch eine Steigerung gegenüber dem ursprünglichen Zustande aufweist, die Druckfestigkeit indessen stark abfällt. Es scheint jedoch auch hier noch eine starke Nachhärtung zu erwarten zu sein. Die Grenze des zulässigen Schwefelsäuregehaltes scheint zwischen 2,2 und 2,77 zu suchen zu sein, es tritt sodann starkes Treiben ein. — Cement 4 enthielt 0,82 Proc. Schwefelsäure und zeigte vollständig normales Verhalten:

Schwefelsäure	Zugfestigkeit		Druckfestigkeit	
	7 Tage	28 Tage	7 Tage	28 Tage
0,82 Proc.	18,5	18,7	178,3	287,5
1,38	20,8	23,2	237,5	305
1,95	10,1	21,3	126	288,5
2,52	7,3	10,5	99	108
3,08	8,0	8,3	103,5	152
3,65	9,6	11,3	93,5	130,5

Die höchste Festigkeit wird hier erreicht bei 1,38 Proc. Schwefelsäure, doch zeigen alle Reihen ziemlich beträchtliche Steigerungen zwischen 7 und 28 Tagen, so dass noch beträchtliche Nacherhärtung zu erwarten ist. Betrachtet man die Normenfestigkeit als Maassstab für den erlaubten Gehalt, so liegt derselbe zwischen 1,95 und 2,52 Proc. — Cement 5 enthielt ohne jeden Gipszusatz, also bereits als Klinker 1,50 Proc. Schwefelsäure. Auch sein Verhalten war normal:

Schwefelsäure	Zugfestigkeit		Druckfestigkeit	
	7 Tage	28 Tage	7 Tage	28 Tage
1,50 Proc.	18,6	20,0	198,5	221,5
1,78	18,0	21,5	217,5	252
2,06	18,2	20,5	194,5	254,5
2,35	12,6	23,25	151,0	314,5
2,91	6,3	25,0	110,0	272,0
4,33	5,6	8,5	101,5	122

Die höchsten Festigkeiten wurden hier bei 2,35 und 2,91 Proc. erreicht, doch zeigt sich noch bei 4,33 Proc. eine beträchtliche Zunahme vom 7. bis 28. Tage. — Die nächsten Versuchsreihen wurden mit demselben Cemente angestellt unter Beimischung von 5 Proc. Schwachbrand:

Schwefelsäure	Zugfestigkeit		Druckfestigkeit	
	7 Tage	28 Tage	7 Tage	28 Tage
1,5 Proc.	14,3	20,3	188,5	260,6
1,78	15,5	25,3	177	266
2,06	16,0	24,8	237,5	284
2,35	17,3	26,8	190	264,5
2,90	16,7	29,0	112	347,5
4,33	6,0	12,8	100	298

Bei den Versuchsreihen folgender Tabelle wurde derselbe Cement mit 10 Proc. Schwachbrand verwendet:

Schwefelsäure	Zugfestigkeit		Druckfestigkeit	
	7 Tage	28 Tage	7 Tage	28 Tage
1,5 Proc.	13,7	17,3	161,5	250,5
1,78	16,6	24,8	195	262
2,06	17,8	27	168	212
2,35	20,2	27,8	220	305
2,91	19,2	30,0	258,5	325
4,33	6,6	16,0	101,5	272,5

Folgende Tabelle zeigt das Verhalten bei Zusatz von 15 Proc. Schwachbrand:

Schwefelsäure	Zugfestigkeit		Druckfestigkeit	
	7 Tage	28 Tage	7 Tage	28 Tage
1,50 Proc.	16,5	25,5	165,5	259
1,78	14,1	25,5	201,5	285
2,06	15,3	25,0	212	312
2,35	19,7	29,5	267	369
2,91	19,5	30,3	273	366
4,33	6,5	19,5	108	338,5

Bei den Versuchen der letzten drei Tabellen zeigt sich eine bedeutende Steigerung der Festigkeit bis ungefähr 3 Proc., doch sind auch die Festig-

keiten bis 4,33 Proc. Schwefelsäuregehalt theilweise noch weit über den Normen. — Weitere Versuche bestätigen, dass sich die verschiedenen Cemente gegenüber der Schwefelsäure verschieden verhalten. Im Ganzen scheint das Maximum des zulässigen Schwefelsäuregehaltes mit etwa 3 Proc. erreicht zu sein. Die Vorschriften, welche den Höchstgehalt des Schwefelsäuregehaltes auf 1 oder 2 Proc. festsetzen, sind nicht berechtigt und es ist ebensowenig berechtigt, die Güte des Cementes im umgekehrten Verhältniss zu dem Schwefelsäuregehalt zu bemessen, derartig, dass man den Cement für den besten erklärt, der den geringsten Gehalt an Schwefelsäure aufweist.

Normalsand. Die Sandcommission kommt nach ausgedehnten Versuchen zu dem Ergebniss, dass augenblicklich in der Normalsandsache nicht viel Neues mehr geschaffen werden kann und dass man einen gleichmässigeren und zuverlässigeren Normalsand als augenblicklich schwerlich bekommen könne.

Bestimmung der Volumbeständigkeit und der Bindezeit des Portlandcements. Prüssing berichtet über die bez. Commissionsarbeiten, welche noch nicht abgeschlossen sind. — Gary beobachtete die Wärmevergänge beim Abbinden des Cementes. Bei Schnellbindern steigt die Temperatur rasch von 16 auf 36° und fällt dann wieder ab. Der höchste Punkt würde also zeigen, dass der Cement abgebunden hat. Nun wurde derselbe Cement gemischt mit Sand und zwar mit 1 Th. Normalsand mit 2 Th., mit 3 Th., mit 5 Th. und mit 8 Th. Normalsand. Bei dem ersten schnellbindenden Cement bewirkt der Zusatz von Sand selbst bis zu 8 Th. gar keine wesentliche Verzögerung in dem Abbindevorgang. Der schnellbindende Cement ist eben so energisch, dass er selbst zwischen den Sandpartikeln in seinen einzelnen Theilen abbindet, ohne durch die trennenden Sandkörner sich abkühlen zu lassen. — Die Versuche werden fortgesetzt.

Revision der Normen. Auf Vorschlag der Commission wird folgende Definition für den Begriff **Portlandcement** angenommen: „Portlandcement ist ein hydraulisches Bindemittel von nicht unter 3,1 spec. Gewicht, bezogen auf den geglühten Zustand, und mit nicht weniger als 1,7 Gewichtstheilen Kalk auf 1 Gewichtstheil Kieselsäure + Thonerde + Eisenoxyd, hervorgegangen aus einer innigen Mischung der Rohstoffe durch Brennen bis mindestens zur Sinterung und darauf folgende Zerkleinerung bis zur Mehlfeinheit“.

Die Schlackenmischfrage bespricht F. Schott; es werden umfassende vergleichende Versuche mit sog. Eisenportlandcement und Portlandcement ausgeführt. — Nach R. Dyckerhoff dient Hochofenschlacke seit neuerer Zeit zur Herstellung von Eisenportlandcement, angeblich eine Mischung eines kalkreichen Cementklinkers, aus Kalk und Schlacke erbrannt, mit 30 Proc. granulirter Hochofenschlacke. Der Verein hat Stellung genommen gegen die Bezeichnung dieses Cements als Eisenportlandcement, weil durch diese Bezeichnung die Vermuthung entsteht, dass dieser Cement die gleichen oder bessere Eigenschaften

haben könnte als Portlandcement. Nach den Beobachtungen hatten die Eisenportlandcemente manchmal an der Luft etwa dieselbe Festigkeit wie im Wasser, in der Regel aber eine geringere Festigkeit als im Wasser; hie und da ging die Festigkeit an der Luft rückwärts. Dagegen zeigten die Portlandcemente an der Luft immer höhere Festigkeiten als im Wasser. — Die Eisenportlandcemente können nach den bis jetzt vorliegenden Versuchen und Erfahrungen, besonders beim Erhärten im Wasser, befriedigende Resultate geben. Für die Praxis befriedigende und ebenso billige Mörtel würde man aber auch erhalten, wenn man gutem Portlandcement 30 Proc. Sand- oder Kalksteinmehl zusetzt. Man erhält dann Cemente, welche weit über der Normenfestigkeit liegen. An der Luft haben dieselben eine höhere Festigkeit als im Wasser, zeigen also das Verhalten normaler Portlandcemente, während die Eisenportlandcemente an der Luft geringwerthiger sind. Sand- und Kalksteinmehl verändern eben den Charakter des Cementes nicht, während Hochofenschlacke auf den Cement ähnlich wie Puzzolane einwirkt und deshalb im Wasser günstiger wirkt als an der Luft. Auf nachfolgender Tabelle

Marke	Mörtelmischung	In Wasser erhärtet Wochen					An der Lufterhärtet. 6 Tag. genetzt Wochen				
		Zug			Druck		Zug			Druck	
		1	4	13	4	13	1	4	13	4	13

Normenprüfung.

A	100 Cement + 300 Sand . . .	23,6	28,2		292						
	70 Cement + 30 Sandmehl + 300 Sand	18,6	22,2		206						
	70 Cement + 30 Kalksteinmehl + 300 Sand	19,3	22,6		206						
B	100 Cement + 300 Sand . . .	23,4	28,4		333						
	70 Cement + 30 Sandmehl + 300 Sand	18,6	22,4		209						

Normengemäss eingeschlagene Proben mit gemischtkörnigem Rheinsand.

A	100 Cement + 300 Sand . . .	27,3	31,5	35,3	311	397	28,4	36,7	42,7	382	413
	70 Cement + 30 Sandmehl + 300 Sand	21,8	25,5	30,7	218	270	23,3	31,3	35,2	263	315
	70 Cement + 30 Kalksteinmehl + 300 Sand	22,4	25,9	30,8	217	279	22,9	29,2	34,7	262	315
B	100 Cement + 300 Sand . . .	30,7	35,4	39,3	417	470	30,0	41,3	49,1	457	510
	70 Cement + 30 Sandmehl + 300 Sand	25,0	30,2	36,1	294	342	25,8	41,8	45,0	331	386

sind die Festigkeitszahlen von 2 Portlandcementen mit 30 Proc. Sandmehl und Kalksteinmehl enthalten, welche das erwähnte Verhalten der Sandcemente zeigen. — Es wurde auch in Dänemark Portlandcement mit Sandmehl vermahlen und als Sandcement in den Handel gebracht. — In England wurde vor einigen Jahren von einzelnen Fabriken

Portlandcement mit Ragstone (Kalkstein) vermahlen und als Portlandcement in den Handel gebracht und eine Verbesserung in Folge des Zusatzes behauptet. Durch Bildung des Vereins englischer Portlandcementfabrikanten für reinen Portlandcement unterblieb jedoch das Mischverfahren. In Amerika kam Portlandcement mit Sand- oder Kalksteinmehl vermahlen als *Silicacement* in den Handel. Ein Fass von diesem Cement aus Amerika bezogen enthielt 40,7 Proc. kohlensauren Kalk, also etwa 45 Proc. oder auch mehr Kalksteinmehl. Der Verein deutscher Portlandcementfabrikanten steht auf dem Standpunkt, dass im Interesse des reellen Geschäfts zum Portlandcement in der Fabrik keine Zusätze gemacht werden dürfen, sondern dass, namentlich zur Verbilligung des Mörtels, geeignete Zuschläge an der Baustelle zu geben sind. — Als diese Mischproducte seiner Zeit auftauchten, hat man deshalb die Wirkung von Sandmehl (mit 10 Proc. Rückstand auf dem 5000-Maschensieb) und zugleich auch von Trass (Handelswaare von Plaidt), als beste Puzzolane, als Zuschlag zu magerem Portlandcementmörtel bei Erhärtung im Wasser und im Freien geprüft:

Mischung	Im Wasser erhärtet			An der Luft erhärtet		
	4 Wochen	1 Jahr	2 Jahre	4 Wochen	1 Jahr	2 Jahre
1 Cement + 4 Sand	20,2	27,5	31,6	30,1	42,4	50,3
1 Cement + 4 Sand + $\frac{1}{2}$ Trass	28,3	35,0	41,0	32,4	48,4	56,7
1 Cement + 4 Sand + $\frac{1}{2}$ Sandmehl	22,4	28,9	34,1	29,1	47,3	57,9
1 Cement + 8 Sand	10,1	15,1	18,5	18,5	27,2	40,9
1 Cement + 8 Sand + 1 Trass	16,4	23,6	28,5	15,2	31,4	45,1
1 Cement + 8 Sand + 1 Sandmehl	12,4	19,0	23,3	17,6	42,2	50,2

Die an der Luft erhärteten Proben waren 6 Tage im Wasser, dann 3 Wochen an der Luft im Zimmer und dann im Freien. 4 Wochen vor der Prüfung wurden sie wieder, der Gleichmässigkeit wegen, ins Zimmer gebracht.

Aus den Zahlen folgt, dass durch Zuschlag von Trass und Sandmehl die Festigkeit von magerem Portlandcementmörtel 1:4 und 1:8 bei Wasser- und Lufterhärtung erhöht wird. Im Wasser verbessert Trasszuschlag mehr als Sandmehl, weil hier ausser der physikalischen Wirkung (Dichtermachen des Mörtels) auch noch die chemische Wirkung der Kieselsäure des Trass auf den Kalk des Cements hinzukommt. An der Luft gibt der Sandmehlzuschlag höhere Festigkeit als der Trasszuschlag, namentlich bei höherem Sandgehalt. Durch das Sandmehl wird beim Erhärten an der Luft durch Kohlensäureaufnahme die Festigkeit begünstigt, während bei Trass, der als Puzzolane wirkt, dies in geringerem

Grade der Fall ist. — Bei Kalkhydrat müssen die Zuschläge schwächer genommen werden als bei den dichteren Zusätzen wie Trass und Sandmehl. — Gary empfiehlt (Mitth. Vers. 1903, Heft 3) auf Grund der von ihm gefundenen Versuchsergebnisse das Zumischen von Hochofenschlacke, wenn man solche verwenden will, an der Baustelle vorzunehmen. — Wenn nun die Vertheidiger des Eisenportlandcements sagen, man könne die Hochofenschlacke an der Baustelle nicht zusetzen, weil dieselben dem kalkreichen Cementklinker angepasst sein müssen, so mag das ja für derartige Cementklinker richtig sein. Das Mischproduct ist dann aber kein Portlandcement, hat andere Eigenschaften als Portlandcement, dem Puzzolancement ähnlich. — Die einzelnen Zuschläge wie Puzzolane, Trass, geeignete granulirte Hochofenschlacken, Sandmehl und Kalkhydrat, wirken als Zuschlag zum Portlandcementmörtel verschieden, je nach Menge des Zusatzes und der Erhärtungsart. Es wäre daher eine dankenswerthe Aufgabe der Versuchsanstalten, zu untersuchen, welche Zuschlagmaterialien und in welchen Mengen für verschiedene Mörtelmischungen bei Erhärtung im Wasser und an der Luft zu verwenden sind, um billige und dem Zweck entsprechende Mörtel herzustellen. Nach Framm wurde im Vereinslaboratorium das verschiedene Verhalten dieser Mörtel unter verschiedenen Erhärtungsbedingungen geprüft. Es handelte sich um die Gegenüberstellung eines Portlandcements und eines Eisenportlandcements, und zwar ist ein Portlandcement gewählt worden, der gerade in Zug- und Druckfestigkeit etwa den Normenfestigkeiten entsprach. Derselbe lieferte nach 28 Tagen bei 1:3 Normalsand 20,9 bez. 177,7 k. Der Eisenportlandcement dagegen war ein Cement von erheblich höherer Anfangsfestigkeit; derselbe lieferte 24,84 k Zug- und 292,6 k Druckfestigkeit. Diese beiden Cemente sind gegenübergestellt worden in ihrem Verhalten bei Wasserlagerung und Luftlagerung. Die Mörtelmischung wechselte, indem Probekörper im Verhältniss 1:3 und 1:5 Normalsand sowohl normengemäss eingeschlagen, als auch mit etwa 15 Proc. Wasserzusatz mörtelgerecht eingefüllt wurden. Es liegen bisher

Versuchsmaterial	Dauer des Versuchs Tage	Wasserlagerung				Luftlagerung			
		Ein- geschlagen		Eingefüllt		Ein- geschlagen		Eingefüllt	
		1 : 3	1 : 5	1 : 3	1 : 5	1 : 3	1 : 5	1 : 3	1 : 4
Portlandcement	7	18,6	8,0	8,8	2,3	20,8	10,6	9,9	2,2
	28	20,9	10,4	9,9	4,1	27,7	15,5	14,3	4,3
	90	27,9	15,2	17,3	8,2	30,6	17,8	20,6	7,0
	180	31,9	17,9	18,5	7,6	47,2	26,6	31,0	7,7
Eisenportland- cement	7	17,6	7,6	4,8	1,3	19,3	8,0	6,5	1,9
	28	24,8	12,3	11,8	4,4	28,3	16,5	15,0	5,1
	90	28,8	17,8	17,8	8,1	32,0	18,7	14,2	—
	180	32,0	17,9	18,4	7,6	41,3	20,8	18,1	4,2

vor die Zugfestigkeit der Altersklassen von 7, 28, 90 und 180 Tagen, die in vorstehender Tabelle zusammengestellt sind. Daraus geht hervor: bei Wasserlagerung findet trotzdem der Portlandcement nach der 28tägigen Normenprüfung dem Eisenportlandcement erheblich an Festigkeit nachsteht, sowohl bei den höheren Altersklassen der Normenprüfung, als auch bei mageren Mörtelmischungen und bei Prüfung mörtelgerecht eingeführter Probekörper ein Ausgleich der Festigkeit zu Gunsten des Portlandcementes statt. Bei Luftlagerung ist in allen Fällen die Festigkeit des Portlandcementes der des Eisenportlandcementes überlegen. — Eine zweite Versuchsreihe beschäftigte sich mit der Beeinflussung von Portlandcement durch Zusatz von Hochofenschlacke. Zu einem Portlandcement von hoher Normenfestigkeit wurden im Mischungsverhältniss 70 Cement: 30 Schlacke je 9 Hochofenschlacken hinzugemischt. Sämtliche Schlacken waren so fein gemahlen, dass sie durch das 5000-Maschensieb ohne Rückstand gingen. Die Probekörper (Zug- und Druckproben) lagerten a) im Wasser, b) an trockener Luft. Die Controlprobekörper aus ungemischtem Cement und Normalsand 1:3 lagerten unter denselben Bedingungen:

Bezeichnung der Mischung			Mörtel- mischung	Wasser- verbrauch Proc.	Dauer des Versuchs Tage	Zugfestigkeit k/qc		Druckfestig- keit k/qc	
						im Wasser	an der Luft	im Wasser	an der Luft
I. Portlandcement ohne Zusatz	.	.	1 : 3	8½	28	35,1	31,8	355	344
					360	37,4	50,0	554	458
II. desgl.	+	30 Proc. Schlacke a.	1 : 3	8¼	28	32,2	22,9	417	331
					360	39,4	45,1	568	434
III. desgl.	+	30 Proc. Schlacke b.	1 : 3	8½	28	35,4	19,2	385	301
					360	43,4	32,1	579	394
IV. desgl.	+	30 Proc. Schlacke c.	1 : 3	8½	28	35,0	22,3	404	329
					360	45,8	34,6	584	414
V. desgl.	+	30 Proc. Schlacke d.	1 : 3	8½	28	36,4	21,6	408	335
					360	43,8	48,8	603	445
VI. desgl.	+	30 Proc. Schlacke e.	1 : 3	8½	28	33,9	20,6	275	330
					360	43,7	39,7	603	430
VII. desgl.	+	30 Proc. Schlacke f.	1 : 3	8¼	28	33,1	27,0	411	362
					360	37,2	40,0	535	411
VIII. desgl.	+	30 Proc. Schlacke g.	1 : 3	8½	28	32,6	23,8	416	378
					360	42,4	42,0	577	485
IX. desgl.	+	30 Proc. Schlacke h.	1 : 3	8½	28	30,7	22,7	368	317
					360	40,3	41,5	566	433
X. desgl.	+	30 Proc. Schlacke i.	1 : 3	9	28	32,0	17,5	362	301
					360	41,6	36,2	526	340

Aus der Tabelle geht hervor, dass während bei Wasserlagerung im Allgemeinen, namentlich für die höheren Altersklassen, der Zusatz von Hochofenschlacke feinsten Mahlung eine Steigerung der Festigkeit gegenüber dem ungemischtem Cement bewirkt, bei Luftlagerung der Probekörper die Festigkeit des ungemischten Cementes durchweg jener der

Mischung aus Cement und Hochofenschlacke überlegen ist. Eine Festigkeitsprüfung, bei welcher nur eine Wasserlagerung der Probekörper stattfindet, gibt nicht allein einen Maassstab für die Beschaffenheit und Verwendbarkeit des hydraulischen Bindemittels ab, vielmehr lässt neben der Normenwasserprobe eine Prüfung der Probekörper bei Luftlagerung erst einen allgemeinen Schluss auf die Art und Verwendbarkeit des Bindemittels zu. Goslich hebt hervor, dass die Versuche von Framm ausschliesslich mit Normalsand hergestellt sind. Wenn man verschiedene Mörtelbildner prüfen will, soll man nicht Normalsand nehmen, sondern gemischtkörnigen Sand, wie er auf der Baustelle benutzt wird; Normalsand gibt zu Trugschlüssen Veranlassung. Wenn Framm gefunden hat, dass Portlandcemente bei Luftlagerung den Mischungen mit Schlacke überlegen sind, so sind wahrscheinlich die Verhältnisse bei den Erhärtungsvorgängen durch die Einwirkung der Kohlensäure und anderer Umstände so andere, dass sie diese Sachen beeinflussen. Wenn er seine Versuche angestellt hätte mit gemischtkörnigem Sand, so würde er wahrscheinlich gefunden haben, dass auch bei Wasserlagerung, bei der diese unbekannten Einflüsse ausgeschlossen sind, der reine Portlandcement dem mit Schlacke gemischten überlegen ist. Denn wenn man dem Normalsand-Mörtel Schlacke oder Feinsand zusetzt, so verbessert man nicht den Cement, sondern den angewandten grobkörnigen Normalsand. — Man kann es den Eisenleuten nicht verdenken, wenn sie ihre Klinker nicht herausgeben, denn es würde dabei herauskommen, dass sie, zum Theil wenigstens, gar keine Portlandcementklinker haben, sondern ein anderes Product, welches grobkörnige, unverbundene Schlacke eingebettet enthält. Die Leute, welche nach dem Stein'schen Verfahren arbeiten, nehmen die erste Verdünnung schon vor mit dem Rohmehl. Sie haben sich verpflichtet, nicht mehr als 30 Proc. Schlacken zuzusetzen, möchten aber mehr Schlacken verwenden, darum wird die Verdünnung auch schon beim Rohmehl vorgenommen. Es wird, wenn das Rohmehl fertig ist, demselben bis erbsengrosse granulirte Schlacke zugesetzt, dann werden die Steine auf der Dorstener Presse eingeschlagen und gebrannt. Diese grobe Schlacke im Klinker geht keine chemische Verbindung mit dem Portlandcementmehl ein. Es fehlt diesem Klinker das eine Criterium für Portlandcement, nämlich die innige Mischung des Rohmehles. Es lässt sich diese Schlacke durch Schwebeanalyse wieder herausbringen. Wenn man also solche Klinker nach dem Stein'schen Verfahren hergestellt bekommt, so kann man denselben die Bezeichnung „Portlandcementklinker“ absprechen, denn es sind keine.

Hansa-Portlandcement, angeblich aus Giesserei- und Hochofenschlacke nach Passow'schen Patenten (S. 472) hergestellt, besteht nach Schott aus etwa 10 Proc. Portlandcement und 90 Proc. präparirter Schlacke. — R. Dyckerhoff stellt die mit demselben erhaltenen Festigkeiten bis zu einjähriger Erhärtung im Wasser und an der Luft denjenigen eines Portlandcementes gegenüber, der bei der Normenprobe die gleiche Zugfestigkeit ergeben hat:

Mischung 1 Cement + 3 Sand.

Cementmarke	Im Wasser erhärtet Wochen								An der Luft erhärtet (6 Tage genetzt) Wochen							
	Zug				Druck				Zug				Druck			
	1	4	13	1	4	13	52	1	4	13	52	4	13	52		

I. Normenprobe.

Hansacement .	12,6	24,0	—	67	170											
Portlandcement .	20,1	24,4	—	197	247											

II. Eingeschlagene Proben mit gemischtkörnigem Sand (Rheinsand).

Hansacement .	12,9	28,9	32,1	168	249	314	15,9	30,3	33,5	42,4	167	184	240			
Portlandcement .	25,4	30,7	33,7	280	305	456	24,0	39,9	42,4	53,5	297	322	473			

Anmerkung: Siebrückstand auf 5000 Maschen und auf 900 Maschen auf 1 qc.

Hansacement . . .	18,0	1,5 Proc.
Portlandcement . .	22,2	2,8 „

Man ersieht hieraus, dass bei gleicher Zugfestigkeit bei der Normenprobe (Hansacement 24, Portlandcement 24) der Hansacement eine auffallend geringe Druckfestigkeit von 170 gegen 247 des Portlandcements hatte. Bei gemischtkörnigem Sand und nach längerer Zeit zeigt sich dasselbe Verhalten noch in erhöhtem Maasse. Die Erhärtungsfähigkeit des Hansacementes an der Luft ist gegenüber Portlandcement gering. So ist z. B. die Druckfestigkeit des Hansacements an der Luft durchweg geringer als im Wasser, während beim Portlandcement dieselbe höher ist als im Wasser. Charakteristisch ist auch die geringe Anfangsfestigkeit des Hansacements und dies Verhalten ist für Arbeiten, bei denen es auf rasche Erhärtung in den ersten Tagen ankommt, natürlich von erheblichem Nachtheil. — Es wurde ferner die Beobachtung gemacht, dass der Hansacement beim Lagern stark an Erhärtungsfähigkeit verliert. Die Kgl. Versuchsanstalt hat die schweren und die leichten Theile, welche sie bei der Schwebeanalyse des Hansacements erhielt, analysiren lassen und folgende Zusammensetzung der wesentlichen Bestandtheile gefunden:

	Kieselsäure	Eisenoxyd + Thonerde	Kalk	Sulfidschwefel
Schwere Theile .	22,5	10,7	62,7	0,2 Proc.
Leichte Theile .	35,4	12,0	48,0	2,85 „

Also hatte der schwere Theil die Zusammensetzung von normalem Portlandcement, während von dem leichten Theil schon aus der Analyse Niemand wird behaupten können, er sei Portlandcement.

Schmelzen verschiedener Cementmischungen im elektrischen Ofen. Grauer und O. Schmidt erhielten aus Mischungen mit weniger als 60 Proc. Kalk dichte Klinker. Erhöht man den Kalkgehalt um 1 bis 2 Proc., so findet man im Innern Drusen, die mit grossen, wohlausgebildeten Krystallen angefüllt sind. Zum ersten

Male zeigten sich diese Krystalle in einer Schmelze von 66 Proc. CaO. Als der Kalkgehalt auf $66\frac{1}{2}$ und 67 Proc. erhöht wurde, erstarrte die ganze Masse in Krystallen bez. krystallinisch. Dieses Product wird deshalb als krystallisirter Portlandcement bezeichnet. Erhöht man den Kalkgehalt noch weiter, so erhält man eine Masse von radialkrystallinischer Structur, die zweifellos freien Kalk enthält, daneben auch Drusen mit Krystallen. Die Krystalle haben in allen Fällen ungefähr die gleiche Zusammensetzung, ob sie aus der kalkarmen oder kalkreicheren Rohmischung abgeschieden sind. In keinem Fall liegt Tricalciumsilicat vor; wahrscheinlich ist es ein Doppelsalz, dessen Zusammensetzung in Folge isomorpher Beimischungen nicht ganz constant ist. Jedenfalls tritt beim Schmelzen von Rohmischungen bis 67 Proc. CaO vollständige Bindung des Kalkes ein. Damit dürften also diejenigen Theorien, welche in gutem Portlandcement grössere Mengen von freiem Kalk annehmen, hinfällig sein. Diese Theorien sind auch in letzter Zeit wieder verfochten, z. B. von Z u l k o w s k y und R o h l a n d, der im Klinker gelösten freien Kalk in grösseren Mengen annimmt. Das kann nicht der Fall sein, denn auch bei vollständiger Sinterung ist anzunehmen, dass ebenso wie hier der Kalk vollständig gebunden ist, denn dass er etwa in isomorpher Mischung in diesen Krystallen enthalten sein sollte, dürfte doch nicht anzunehmen sein. Je kalkiger die Mischung ist, desto schlechter wird der Cement, wenn er geschmolzen ist. Bei 48 Proc. CaO hat man eine Abbindezeit von etwa $2\frac{1}{2}$ Monat, dann hat er allerdings abgebunden, aber ohne gute Erhärtung. Bei zunehmendem Kalkgehalt verkürzt sich die Abbindezeit. Bei 60 Proc. ist die Abbindezeit des vollständig geschmolzenen Cementes immer noch eine längere, als bei gleich zusammengesetztem gesintertem Cement, vielleicht 6 bis 8 Stunden d. h. rein ohne jeden Zusatz; auch wenn er fein gemahlen wird, verhält sich solcher geschmolzener Cement mit ungenügendem Kalkgehalt nicht so gut nach den gewöhnlichen Normenproben wie der nur gesinterte, also nach gewöhnlichem Verfahren hergestellte.

Weidner bemerkt dazu, es gibt keinen krystallisirten Portlandcement und wird es voraussichtlich niemals geben. Diese Krystalle können nur Krystalle der einzelnen im Portlandcement enthaltenen Mineralien Alit, Belit und Felit oder anderer chemischer Verbindungen sein.

Erhitzen von Cement. A. Schott hat 3 g Cement im elektrischen Ofen erhitzt: siehe Tabelle S. 468.

Die Gewichtszunahme bei 400° erfolgt durch Kohlensäurezunahme; bei 600° findet plötzlich eine grössere Gewichtsabnahme statt. Es entweicht aller Wahrscheinlichkeit nach bei dieser Temperatur schon ein Theil der Kohlensäure und es bildet sich erst wieder ein constantes Verhältniss bei der Temperatur 850 bis 900° , bei der die gesammte Kohlensäure ausgetrieben scheint. Die Cementprobe verlor bei dem weiteren Erhitzen bis auf 1525° noch rund 3 Proc. an Gewicht. Wahrscheinlich verflüchtigen sich bei der hohen Temperatur die Alkalien. Der Glühverlust bei höherer Temperatur ist keine feste Zahl, denn man erhielt

	g	Proc.	nach Stunden
Gewichtsverlust bei 150°	0,0207	0,690	1
" " 200	0,0226	0,753	1
" " 250	0,0278	0,927	1
" " 300	0,0306	1,020	1
" " 350	0,0306	1,020	1
" " 400	0,0186	0,620	44
" " 450	0,0186	0,620	1
" " 500	0,0234	0,780	5
" " 550	0,0266	0,887	8
" " 600	0,0882	2,940	37
" " 650	0,0900	3,000	12
" " 700	0,0924	3,080	10
" " 750	0,0946	3,153	7
" " 800	0,0946	3,153	5
" " 850	0,0954	3,180	4
" " 900	0,0954	3,180	2
" " 950	0,0964	3,213	4
" " 1000	0,0986	3,287	8
" " 1050	0,0986	3,287	2
" " 1100	0,1012	3,373	2
" " 1150	0,1268	4,227	22
" " 1200	0,1512	5,040	16
" " 1525	0,1790	5,967	1/2

bei 1150° nach 22stündigem, bei 1200° nach 16stündigem Glühen noch kein festes Gewicht. Es ist dies sehr wichtig für die Bestimmung des Glühverlustes im Cement, denn man kann hierbei bei Benutzung verschiedener Brenner ganz verschiedene Zahlen bekommen.

Rotirende Brennöfen besprach Bruhn. Die Oefen erfordern etwa 30 Proc. Kohlen, einzelne nur 25 Proc. Der lichte Durchmesser der Blechtrommel ist 2 m; die Länge ist beim Trockenverfahren 18 bis 22 m, beim Nassverfahren 26 bis 30 m. Es empfiehlt sich besonders die Kohlenstaubfeuerung.

Gewaschener Portlandcement. Um missfarbige Ausblühungen auf Cementwaaren zu verhüten, versuchte das Laboratorium für Thonindustrie (Thonzg. 1904, 625) durch Waschen die löslichen Salze zu entfernen. Der dreimal mit Wasser aufgeführte Cement hatte nur noch geringe Festigkeit.

Den Einfluss der Feinheit der Mahlung auf das Sintern des Portlandcementes untersuchten Campbell und S. Ball (Thonzg. 1904, 252). Ein deutlicher Unterschied liess sich nicht feststellen.

Die Cementindustrie in Russland wird von Belobsky besprochen unter Beifügung vieler Analysen (Thonzg. 1904, 1294).

Chemie des Portlandcementes. Nach F. Hart (Thonzg. 1904) bleibt beim Behandeln von Portlandcement mit Essigsäure ein Gemenge zweier Verbindungen zurück, und zwar etwa 6,5 Proc. $2 \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ und etwa 3,1 Proc. $1,5 \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$. Die

basische kiesel-saure Magnesia entspricht in ihrer Formel einem wasserfreien Serpentin. Bei der grossen Beständigkeit gegen Essigsäurelösungen liegt es nahe, auch anzunehmen, dass $1,5 \text{ MgO} \cdot \text{SiO}_2$ sich nur sehr langsam hydratisirt. Das Endproduct der Hydratisation würde sein: $1,5 \text{ MgO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, Serpentin. Wenn nun ein Portlandcement verhältnissmässig grosse Mengen MgO oder $1,5 \text{ MgO} \cdot \text{SiO}_2$ enthält, so wird die Hydratisation dieser Verbindung, da dieselbe erst vollendet ist, nachdem der Portlandcement schon lange vollständig erhärtet ist, einen nachtheiligen Einfluss ausüben, treibend wirken. Die allmähliche mehrere Jahre dauernde Bildung von Serpentin wäre demnach die Ursache des sog. Magnesiatreibens des Portlandcementes.

Mineralbildung in schnellbindenden Portlandcementen. H. Kappen (Thonzg. 1904) untersuchte Dünnschliffe von langsam und schnellbindendem Portlandcement. Normale Klinker bestehen zu etwa $\frac{2}{3}$ aus Alit; den übrigen Platz im Dünnschliff nahm, neben sehr selten zu beobachtenden Belit-Körnern, das durch verhältnissmässig starke Doppelbrechung und seine charakteristische Streifung leicht kenntliche Mineral Felit ein. Während Belit das hydraulische krystallinische Bicalciumsilicat ist, sind dem Mineral Felit hydraulische Eigenschaften nicht mehr zuzusprechen. Dementsprechend bestehen zerrieselter Cement und zerrieselte Hochofenschlacke, die sich beide durch völliges Fehlen von hydraulischen Eigenschaften auszeichnen, fast ausschliesslich aus dem Mineral Felit. — Im Dünnschliffe der schnellbindende Cemente ergebenden Klinker konnte man eine ganz bedeutende Zunahme des hydraulisch inactiven Bestandtheiles, Felit, feststellen. Belit war nicht mehr zu erkennen, ebenso war nur noch stellenweise erkennbarer Alit vorhanden. Daraus ergibt sich, dass in schnellbindenden Portlandcementen der Gehalt an Alit durch die Zunahme des Thongehaltes bedeutend herabgedrückt wird. Es treten an seine Stellen Mineralien von nur langsam sich entfaltenden (Belit) oder aber auch gänzlich fehlenden hydraulischen Eigenschaften (Felit). Gerade hierin ist vielleicht auch der Grund dafür zu erblicken, dass schnellbindende Portlandcemente selbst bei längerer Wasserlagerung nur geringe Festigkeiten erreichen. Mit Alit scheint eine bedeutende chemische Veränderung vor sich gegangen zu sein, die sich in seiner überaus leichten Zersetzbarkeit durch Wasser kund gibt. Es ist dieses eine Bestätigung der Ansicht Törnebohm's, dass ein erhöhter Thonerdegehalt eine weniger stabile Molecularstruktur des Alits bedinge.

Barytcemente. Nach Le Chatelier (Thonzg. 1904, 1506) entsteht beim Abbinden aller Barytcemente dasselbe Baryumsilicathexahydrat $\text{BaSiO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, welches gebildet werden kann: durch einfache Hydratisation des wasserfreien Baryumsilicates, durch Zersetzung basischer Baryumsilicate unter Ausscheidung von Baryt und durch unmittelbare Verbindung von Kieselsäure und Baryt.

Kohlensäurebestimmung in Cementrohmehl. G. Sander (Thonzg. 1904, 998) beschreibt einen hierfür bestimmten Apparat.

Zur Bestimmung des Kalkes im Cement löst B. Enright (J. Amer. 26, 1003) die Probe in bromhaltiger Salzsäure, fällt mit Ammoniak, dann mit Oxalsäure und titirt letzteren Niederschlag mit Permanganat.

Die russischen Portlandcementnormen werden mitgetheilt (Riga Indzg. 1904, 189).

Der Nachweis des freien Kalkgehaltes im Portlandcement geschieht nach A. Baikoff (Thonzg. 1904, 1713) durch Phenolphthaleïn. Schlacken-, Roman- und Portlandcement wurden mit einer alkoholischen Phenolphthaleïnlösung behandelt. Die Flüssigkeit über dem Schlackencemente, der bekanntlich aus einer Mischung granulirter Schlacke und Kalkhydrat besteht, färbte sich augenblicklich stark roth. Die Flüssigkeit über dem Romancemente blieb im ersten Augenblicke farblos, fing aber nach Verlauf kurzer Zeit an, sich zu färben und die Tönung wurde mit der Zeit immer stärker. Der Portlandcement zeigte weder selbst noch die Flüssigkeit über ihm eine Farbenänderung und auch im Verlauf der Zeit stellte sich dieselbe nicht ein. Nahm man nichterhärtete Cemente, so zeigte sich dasselbe Verhalten, begoss man sie aber erst mit Wasser und behandelte sie dann mit Phenolphthaleïn, so machte sich überall eine starke Rothfärbung bemerkbar. — Es ist bekannt, dass der Portlandcement unter der Einwirkung des Wassers Kalkhydrat abscheidet und sich als ein Material von basischem Charakter zeigt. Bei der Abwesenheit von Wasser dagegen ist er umgekehrt im Stande, noch eine gewisse Menge von Kalk aufzunehmen. Bei Gegenwart des Wassers verhält sich der Portlandcement wie eine Base (Alkali), bei seiner Abwesenheit dagegen wie eine Säure. Der Grund für dieses Verfahren ist darin zu suchen, dass Portlandcement sich als sehr innige Mischung zweier Körper darstellt, nämlich aus basischem Silicat und Puzzolane. Diese Puzzolane sind ein leicht schmelzbarer schlackenförmiger Stoff, der sich bei der Brenntemperatur des Portlandcementes (1500°) in flüssigem Zustande bildet und aus dem wie aus einer Lösung basisches Silicat auskrystallisirt, das sich als der Hauptbestandtheil des gebrannten Portlandcementes zeigt. Dieses Silicat, dessen Zusammensetzung aller Wahrscheinlichkeit nach der Formel $\text{SiO}_2, 3 \text{CaO}$ entspricht, hat einen Schmelzpunkt, der höher als 1700° liegt. In den Cementöfen, in denen die Temperatur 1500° nicht übersteigt, kann er sich ohne Hinzunahme eines verhältnissmässig leicht schmelzenden Flussmittels nicht bilden. Hierin ist der Grund zu suchen, dass man für die Herstellung von Portlandcement unmöglich nur Kieselsäure und Kalk nehmen kann, sondern Kieselsäure wählen muss, die in Gestalt von Thon zur Verfügung steht. Die Oxyde des Aluminiums, des Eisens und der Alkalien sind immer im Thon vorhanden, sie bilden mit Kieselsäure und Kalk eine leicht schmelzbare glasartige Schlacke, aus der ein basisches Silicat auskrystallisirt. Die Löslichkeit desselben ist unter den gleichen Bedingungen geringer, als die Löslichkeit des Kalkes. Man kann hieraus erkennen, dass diese Schlacke, die in Gegenwart überschüssigen Kalkes gebildet

ist, stark basisch sein muss, und sie erinnert ausserordentlich an die Hochofenschlacke, deren puzzolanische Eigenschaften sie zur Herstellung des Schlackencementes befähigen.

Portlandcement und Hochofenschlacke. Nach H. Passow (Mitth. a. d. chem. techn. Versuchsstation, Leipzig 1904) entsteht eine glasige Schlacke durch plötzliche Abkühlung (Granulation) der Schlacke, ein nachträgliches Erwärmen der granulirten Schlacke bringt ein Krystallisiren hervor. Jede Schlackencementfabrik hat daher durch Versuche die Bedingungen zu ermitteln, unter denen bei der Trocknung die Entglasung der Schlacke vermieden wird. Glasige Schlacken, fein gemahlen und mit Wasser angemacht, erhärten ausserordentlich langsam; schnell erhärten sie bei Anwendung von heissem Wasser und ausserordentlich schnell in alkalischer Lösung. Je rein glasiger eine Schlacke ist, um so mehr bedarf sie zur Erhärtung einer alkalischen Lösung. Je mehr entglaste Theile sich neben den glasigen Theilen in einer Schlacke befinden, um so weniger bedarf sie der Hinzufügung der alkalischen Lösung, da die entglasten Theile alkalisch wirkende Stoffe sind. Unter dem Mikroskop zeigt sich, dass die entglaste Schlacke durch Ausscheidung von Kalkverbindungen ihre glasige Structur verloren hat. Die gemahlene glasige Schlacke zeigt im Kohlensäurestrom keine wesentliche Temperaturerhöhung, während die geglühte entglaste Schlacke eine sehr hohe Temperaturzunahme aufweist. Es geht hieraus hervor, dass letztere Schlacke reactionsfähige Kalkverbindungen enthält, die mit Wasser eine auf die glasige Schlacke äusserst günstig wirkende alkalische Lösung bilden. So erklärt es sich, dass zwei an sich gering hydraulische Körper, miteinander vermischt, einen hohen hydraulischen Werth haben können. — Die Hauptsache ist nicht die chemische Zusammensetzung der Schlacke, die innerhalb weiter Grenzen wechseln kann, sondern die Behandlung der Schlacke. Die Luftgranulation soll es der Hochofenschlacke ermöglichen, sich die Bedingungen zu ihrer Erhärtung ohne Zuhilfenahme von Portlandcement selbst zu verschaffen. Den aus luftgranulirter Hochofenschlacke hergestellten Cement nennt Passow **Hansa-Portlandcement**. Je nach der Stärke der Einwirkung der Luft kann man verschiedene Schlackenmodifikationen erhalten. Bei sehr lebhafter Einwirkung der Luft ist es möglich, eine rasche Erstarrung der Schlacke zu erreichen, wodurch eine rein glasige Schlacke erzielt wird. Durch langsameres Abkühlen kann man eine Abart erzielen, in der zwar eine Krystallbildung stattfindet, die jedoch nicht bis zum Zerrieseln der Schlacke führt. Derartig granulirte Schlacken sollen ausser dem Glase reactionsfähige Kalkverbindungen enthalten. Vermahlt man dieselben zu Pulver, so ergeben sie ohne Zusatz einen Cement, der die Eigenschaften eines guten Portlandcementes besitzt. Während der Eisenportlandcement durch Vermahlen von gewöhnlichem Portlandcement mit glasiger granulirter Schlacke hergestellt wird, besteht der Hansa-Portlandcement im Wesentlichen nur aus theils glasiger, theils entglaster Hochofenschlacke. Da die kalkarmen Schlacken im Anfang ihrer Er-

härtung weniger reactionsfähig sind als kalkreichere, ist es wichtig, dieselben ausserordentlich fein zu vermahlen. Ein Zusatz von Portlandcement dient nur als Zumischmittel zur Erzielung gewisser Wirkungen. Die Schlacke ist der Hauptbestandtheil, und der Portlandcement spielt hier eine ähnliche Rolle wie der Gips bei der gewöhnlichen Portlandcementherstellung. (Vgl. S. 465.)

Herstellung von Cement aus Hochofenschlacke. Nach H. Passow (D. R. P. Nr. 151228) gibt es wesentlich zwei Grundarten von Schlacken, solche, welche glasig und solche, welche mehr oder minder entglast erstarrt sind. Unter entglasten Körpern sollen bei vorliegendem Verfahren nicht nur solche verstanden sein, die vorher ein festes Glas dargestellt haben, sondern auch solche, die bei entsprechender Behandlung des Schmelz- oder Sinterproducts ein Glas zu geben vermögen, bei deren Entstehung aber die Glasbildung durch entsprechend anders geleitete Behandlung ganz oder theilweise verhindert wird, indem eine mehr oder minder feine krystallinische Structur eintritt. Chemisch lassen sich diese beiden Sorten noch unterscheiden durch ihr Verhalten gegen Kohlensäure, indem diese auf Presskörper aus dem Schlackenpulver mit wenig Wasser angemacht, zur Einwirkung gebracht wird. Während die glasigen Schlacken mit Kohlensäure nicht oder schwach reagiren, indem die Presskörper keine oder geringe Temperaturerhöhung zeigen, tritt diese Reaction und die mit ihr verbundene Temperaturerhöhung bei den entglasten Schlacken mit Lebhaftigkeit ein. Es ist hierbei zu bemerken, dass selbstverständlich im technischen Betriebe es selten gelingt, die Schlackenformzustände in einem so reinen Zustande zu gewinnen, dass bei den glasigen Schlacken überhaupt keine Temperaturerhöhung eintritt, dieselbe ist aber bei solchen Schlacken, welche als glasig bezeichnet werden, selbst bei Gegenwart von etwas entglaster Schlacke gering, während sie bei den Körpern, welche aus entglaster Schlacke allein bestehen, hoch ist. — Die beiden Schlackenarten sind in folgenden Schlackenerzeugnissen technisch vertreten, ohne dass die Erfindung auf diese vier besonders charakterisirten Hauptklassen beschränkt werden soll: I. **Glasige Schlacken.** 1. Durch lebhafte Luftbehandlung und feine Vertheilung zum raschen Erstarren gebrachte Schlacke. 2. Wassergekörnte Schlacke (Hüttensand) nach Entfernung des mechanisch und chemisch gebundenen Wassers durch Trocknung bis zu 200°. — II. **Entglaste Schlacken.** 3. Mit Luft oder wenig Wasser behandelte, aber langsamer als die glasige abgekühlte Schlacke, meist bimssteinartiger oder schwammiger Beschaffenheit. 4. Bis zur Entglasung aufgeglühte wassergekörnte Schlacke. — Die unter 1. und 2. genannten Formzustände einerseits und die unter 3. und 4. genannten andererseits sind untereinander, praktisch gesprochen, identisch. In einem Falle liegt wesentlich ein Glas, im andern Falle ein entglastes Product vor. Das letztere ist weniger energisch gekühlt als das erstere, aber immerhin darf die zur Kühlung angewendete Zeit nicht ausreichen, um ein freiwilliges Zerfallen zu pulverförmigem Hüttenmehl zuzulassen. 1. und 2. reagiren im reinen Zustande als feuchte Press-

kuchen nicht oder schwach auf Kohlensäure, 3. und 4. hingegen zeigen beträchtliche Reaction unter Temperaturerhöhung. Bei Verunreinigung des einen Erzeugnisses durch das andere, die unter dem Mikroskop leicht zu erkennen ist, ist die Unterscheidung durch die Kohlensäureaction naturgemäss weniger scharf, man erhält Mittelwerthe. — Es ist einerlei, ob Luft-, Dampf-, andere Gase oder Wasser angewendet werden; lediglich auf die glasige oder die ganz oder theilweise entglaste Beschaffenheit kommt es bei der Kennzeichnung an. — Ein Formzustand der Schlacke, für sich allein vermahlen, erhärtet mit Wasser angemacht meist überhaupt nicht oder nur so schwach, dass von einem Cement im praktischen Sinne nicht die Rede sein kann. Die entglaste Schlacke verhält sich etwas mehr wassererhärtend als die glasige. Mischt man dagegen die Schlackenformzustände 1. und 3., 1. und 4., 2. und 3., 2. und 4. in geeigneten Verhältnissen miteinander, so erhält man einen Cement, welcher die Eigenschaften eines guten Portlandcements hat. Durch Zumischen geringer Mengen Portlandcements gewöhnlichen Herstellungsverfahrens kann man gegebenenfalls noch die Abbindezeit in bekannter Weise regeln oder sonst die Eigenschaften in gewünschter Richtung ändern. — Es wurde z. B. der wassergekörnte Schlackensand ein und desselben Hochofens 1. bei etwa 200° getrocknet und so fein gemahlen, dass auf dem Siebe von 900 Maschen/qc ein Rückstand von 0 Proc., auf dem Siebe von 5000 Maschen/qc ein solcher von 10 Proc. verblieb. Das so erhaltene Pulver band für sich allein nicht ab und erhärtete erst nach mehreren Tagen. Aus diesem Pulver hergestellte Probekörper zerfielen nach dreitägigem Verweilen an der Luft unter Wasser gelegt, noch vollständig. — 2. Derselbe Schlackensand wurde auf etwa 1200° erhitzt und dann vermittels eines Luftstromes rasch abgekühlt. Das auf obige Feinheit gebrachte Pulver der so erhaltenen Schlacke band bereits nach 5¹/₂ Stunden ab und zeigt in seinem Verhalten, was Raumbeständigkeit anbetrifft, die Eigenschaften eines guten Cements. Die Festigkeit des Cements aber war eine sehr geringe.

Zugfestigkeiten/qc von Proben aus 1 Th. gemahlener Schlacke und 3 Th. Normalsand. a) Die Proben erhärteten einen Tag an der Luft, die übrige Zeit unter Wasser. b) Die Proben erhärteten nur an der Luft.

7 Tage alt		28 Tage alt	
a)	b)	a)	b)
0 k	0 k	5,8 k	3,9 k

Gleiche Theile der gemahlenden getrockneten Schlacke und der gemahlenden aufgeglühten Schlacke wurden miteinander innig gemischt und so ein raumbeständiger, guter Cement mit einer Abbindezeit von 8 Stunden erhalten.

Zugfestigkeiten/qc von Proben aus 1 Th. Cement und 3 Th. Normalsand. a) Die Proben erhärteten einen Tag an der Luft, die übrige Zeit unter Wasser. b) Die Proben erhärteten nur an der Luft.

7 Tage alt		28 Tage alt	
a)	b)	a)	b)
7,5 k	10,4 k	16,5 k	30,3 k

Das Pulver einer durch lebhaft e Einwirkung von Luft erhaltenen, schnell abgekühlten Schlacke band erst nach mehreren Tagen ab.

- Zugfestigkeiten/qc von Proben aus 1 Th. Schlacke und 3 Th. Normalsand.
 a) Die Proben erhärteten einen Tag an der Luft, die übrige Zeit unter Wasser.
 b) Die Proben erhärteten nur an der Luft.

7 Tage alt		28 Tage alt	
a)	b)	a)	b)
0 k	3,9 k	0 k	10,0 k

Das Pulver derselben Schlacke, die längere Zeit mit Luft behandelt und langsamer abgekühlt war, band innerhalb 24 Stunden ab.

Es war nicht möglich, bei der Behandlung mit Luft die beiden verschiedenen Formzustände der Schlacke rein darzustellen, sondern die glasige Schlacke enthielt Beimischungen entglaster, bimssteinartiger, schwammiger Schlacke und die entglaste bimssteinartige schwammige Schlacke Beimischung glasiger Schlacke. Es erklärt sich hieraus, dass die Pulver beider Schlacken, wenn auch nicht hohe, so doch gewisse Festigkeiten ergaben. Dieselben sind allerdings so gering, dass die gemahlene Schlacke für sich allein niemals als normaler Cement angesprochen werden kann. Sie ergaben erst zusammen, in geeignetem Verhältniss gemischt, einen guten Cement. — Um die Anfangswirkung der miteinander gemischten Schlacken zu erhöhen und zur Regelung der Abbindezeit empfiehlt sich manchmal, dem Schlackencement in bekannter Weise etwas Portlandcement zuzusetzen. Ein ganz vorzüglicher Cement wurde z. B. in folgendem Mischungsverhältniss erzielt. Gleiche Theile der glasigen Schlacke und gleiche Theile entglaster, schwammiger, bimssteinartiger Schlacke wurden miteinander unter Hinzufügung von 10 Proc. Portlandcement vermahlen.

Die Herstellung von Portlandcement geschieht nach C. v. Forell (D. R. P. Nr. 151 588) durch Brennen von wassergekörnter Hochofenschlacke mit oxydirender Flamme in der Weise, dass die fertig gebrannte Schlacke unmittelbar nach dem Brennen oder unmittelbar aus dem Brennofen herauskommend, auf trockenem Wege plötzlich abgekühlt und schliesslich fertig vermahlen wird.

Schlackencement wird nach C. v. Forell (D. R. P. Nr. 153 056) dadurch hergestellt, dass man etwa 50 Proc. kalkhaltige, in Wasser gekörnte Schlacke in einem Brennofen bis zur Sintertemperatur erhitzt, das gesinterte Product abkühlt und mahlt.

Die Herstellung eines wassererhärtenden Bindemittels aus einem Gemenge wassergekörnter Hochofenschlacke mit Aetzkalk geschieht nach E. Renfert (D. R. P. Nr. 150 769) in der Weise, dass das Gemenge, gegebenenfalls unter Umrühren, einer Behandlung durch gespannten Wasserdampf unterworfen und nach dem Trocknen zerkleinert wird.

Die Schlackencementindustrie in den Vereinigten Staaten von Amerika bespricht K. Pietrusky (Chem. Zft. 1904, 473).

Hochofenschlacke und Portlandcement vergleicht M. Gary (M. Vers. 1903 Hft. 3). Darnach kann Hochofenschlacke nicht zu den Portlandcementen gerechnet werden. Abgesehen von dem niedrigen Kalkgehalt, den diese Schlacken gegenüber den Portland-

cementen aufweisen, ist ihr physikalisches Verhalten beim Erhärten von dem des Portlandcementes wesentlich verschieden. Aus den nachfolgenden chemischen Analysen der sechs Hochofenschlacken geht

Schlacke	A	B	C	D	E	F
Kieselsäure	25,70	34,02	30,22	28,14	35,34	29,59
Titansäure	1,00	0,78	0,91	0,28	1,02	1,09
Eisenoxydul	0,95	0,76	0,19	0,68	0,34	1,25
Eisenoxyd	fehlt	0,09	0,26	fehlt	fehlt	fehlt
Thonerde	9,73	16,23	22,51	13,51	10,55	16,08
Manganoxydul	fehlt	fehlt	0,30	fehlt	fehlt	0,58
Kalk	42,28	39,76	39,25	35,64	45,25	40,68
Schwefelcalcium	5,10	2,88	2,54	5,76	2,46	2,66
Magnesia	8,40	3,94	2,32	8,41	2,32	5,23
Kali	0,48	1,05	0,56	0,48	0,90	1,03
Natron	1,28	0,56	0,17	0,67	0,33	1,46
Schwefelsäure	0,43	0,03	0,03	0,31	0,07	0,17
Kohlensäure	1,60	0,12	0,29	1,90	0,44	0,52
Phosphorsäure	0,03	0,08	0,05	0,04	0,05	0,31
Kohlenstoff	0,39	0,07	0,04	0,12	0,26	fehlt
Wasser	2,72	0,12	0,12	3,96	0,31	0,28

hervor, dass ihr Gehalt an Kieselsäure und Kalk in ziemlich weiten Grenzen schwankt. Der grundlegende Unterschied zwischen den Schlackencementen und Portlandcementen besteht darin, dass der Gehalt an Kieselsäure bei den Schlackencementen höher und der Kalkgehalt bedeutend niedriger als bei Portlandcementen ist. Von welcher Bedeutung der hohe Kalkgehalt beim Portlandcement ist, geht daraus hervor, dass diejenige Schlacke, welche sich am günstigsten in Bezug auf die Erhärtung erwies, gegenüber den anderen Schlacken auch den höchsten Kalkgehalt (45,25 Proc.) aufwies. Diese Schlacke ist unter den sechs Proben die einzige, welche in Bezug auf Erhärtungsfähigkeit einigermaßen in Betracht kommt, wenn sie auch naturgemäss weit hinter dem Portlandcement zurückbleibt. — Eine wie grosse Verschiedenheit zwischen Schlackencement und Portlandcement beim Erhärten besteht, erhellt auch daraus, dass die Schlacke erst 3 Tage an der Luft erhärten musste, bevor sie unter Wasser gesetzt werden konnte. Bei drei Schlackenproben war ein Unterwasserbringen überhaupt nicht möglich, eine Schlackenprobe erhärtete sogar nicht einmal an der Luft. Diese Schlacken werden von den betreffenden Fabriken als zur Cementfabrikation geeignet bezeichnet und sind zu diesem Zwecke auch benutzt worden. — Die Frage, ob es besser ist, den gemahlten Schlackensand dem Portlandcement erst auf der Baustelle oder schon in der Fabrik beizumischen, ist durch obige Versuche dahin entschieden, dass die Zumischung der Schlacken, entgegen den Behauptungen der Eisenportlandcementfabriken, auf der Baustelle zu erfolgen hat, und das Product durch Zumischen der Schlackemehle in der Fabrik nicht verbessert, sondern verschlechtert wird, weil die Festigkeit, insbesondere die Druck-

festigkeit, abnimmt, je länger die Schlacke dem Cement beigemischt ist. Hierdurch wird die Ansicht bestätigt, dass die Eisenportlandcementfabriken lediglich in gewinnsüchtiger Absicht die Zumischung des Schlackenmehles in der Fabrik vornehmen.

Zur Unterscheidung von Portlandcement und Hochofenschlacke wird nach F. Hart (Thonzg. 1904, 809) 1 g der durch ein 10 000-Maschensieb abgesiebten Probe in einem trockenen Erlenmeier-Kölbchen von etwa 200 cc Inhalt mit 90 cc absolutem Alkohol übergossen, dann lässt man unter kräftigem Schütteln 10 cc Eisessig zufließen. Das Kölbchen wird nun 10 Minuten lang kräftig geschüttelt, wobei besonders Acht zu geben ist, dass die Bildung von Klümpchen vermieden werde. Das Reaktionsgemisch wird auf ein Faltenfilter gegossen und das Ungelöste nach dem Abfließen der Tropfen mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser auf Kalk nicht mehr reagiert. Der auf dem Filter verbleibende Rückstand wird mit der Spritzflasche in eine Porzellanschale gespült, bis etwa 200 cc Wasser in derselben vorhanden sind. Nachdem man noch etwa 10 g Natronhydrat hinzugefügt hat, lasse man das Gemisch etwa 1/2 Stunde lang unter Ersatz des verdampften Wassers kochen. Nachdem nun die ausgeschiedene Kieselsäure durch die kochende Natronlauge in Lösung gegangen ist, verdünnt man mit 100 bis 150 cc Wasser, filtrirt ab und wäscht den Rückstand aus. Um die letzten von dem Filterpapier noch zurückgehaltenen Reste Natron zu entfernen, spritzt man etwa 25 cc einer 10proc. alkoholischen Essigsäure auf das Filter und wäscht noch mehrere Male mit kaltem Wasser nach. Der Rückstand wird nun sammt Filter getrocknet, geglüht und gewogen. Nach dieser Prüfung wurden zwei Portlandcemente und drei Hochofenschlacken untersucht. Das Ergebniss war folgendes:

Portlandcement	I . . .	8,2 Proc. Rückstand
"	II . . .	9,4 " "
Hochofenschlacke	III . . .	70,8 " "
"	IV . . .	75,8 " "
"	V . . .	82,5 " "

Granulirte Hochofenschlacke derselben Hütte ist nach Analyse des Chemischen Laboratoriums für Thonindustrie (Thonzg. 1904, 1687) durchaus nicht gleichmässig zusammengesetzt. Zwei Proben desselben Haufens, beide zur Herstellung von Eisenportlandcement benutzt, hatten folgende Zusammensetzung:

	I	II
Unlösliches	3,95	1,25
Lösliches		
SiO ₂	29,87	35,12
Al ₂ O ₃	12,72	10,29
FeO	0,82	0,76
CaO	46,88	47,25
MgO	2,85	2,83
SO ₃	Spur	0,12
Schwefel	2,74	2,49
Glühverlust	1,89	1,23

Cement wird nach K. Müller (D. R. P. Nr. 150 868) dadurch hergestellt, dass Calciumsulfat mit Baryumchlorid unter Zusatz einer zur Bildung von Oxychlorid geeigneten Base, wie Magnesiumoxyd, Bleioxyd u. s. w., vermengt wird.

Sorel cement wird nach J. A. F. Janson und E. Roocke (D. R. P. Nr. 151 947) dadurch hergestellt, dass man gasförmige Salzsäure auf gebrannten Magnesit einwirken lässt.

Sorel cement wird nach J. Abel, F. Janson und E. Roocke (D. R. P. Nr. 154 976) dadurch hergestellt, dass krystallisirtes Chlormagnesium unter Austreibung von Salzsäure so lange erhitzt wird, bis ein gewünschtes Gemenge von Magnesia und Chlormagnesium zurückbleibt.

Gefärbter Sorel cement wird nach Angabe derselben (D. R. P. Nr. 151 589) dadurch hergestellt, dass an Stelle der für die Färbung von Sorel cement in Betracht kommenden Metalloxyde die entsprechenden Metallchloride, fest oder in Lösung, verwendet werden, welche sich in der Masse zu Metalloxyden ansetzen.

Kalk, Mörtel, künstliche Steine.

Schachtofen mit Generatorfeuerung zum Brennen von Kalk. Nach E. Schmatolla (D. R. P. Nr. 149340) wird die Secundärluft in drei Zonen in den Schacht eingeführt.

Kalkschachtofen mit Generatorfeuerung. Nach E. Schmatolla (D. R. P. Nr. 152470) ist in einem weiten Schacht ein engerer, jedoch befahrbarer, unten und oben ins Freie ausmündender mittlerer, schornsteinartiger Schacht angeordnet, durch welchen ebenso wie von aussen auch von innen zu dem ringförmigen Schachte das Generatorgas zugeleitet und auch zum Theil das gebrannte Gut abgezogen werden kann. Ausserdem wird dadurch Gelegenheit für eine vortheilhafte Anordnung eines mittleren, für die Beschickung des ganzen Schachtes dienenden Fahrstuhls geboten.

Zu brennende Kalksandsteine werden nach W. Olschewsky (D. R. P. Nr. 151404) in freistehenden Säulen eingesetzt.

Trocken gelöschter Kalk wird nach B. Eldred (D. R. P. Nr. 151949) hergestellt, indem Kalk, der mit einer grösseren Menge Wasser gelöscht ist, als zur Bildung von Calciumhydroxyd erforderlich ist, mit so viel Aetzkalk oder theilweise gelöschtem Aetzkalk versetzt wird, als zur Bindung des überschüssigen Wassers unter Bildung von trockenem Kalkhydroxyd nothwendig ist.

Verfahren zum Löschen von Kalk mit Dampf durch Fallenlassen in einem Thurme. Nach Hydraulic Brick and Stone Company (D. R. P. Nr. 151948) wird der Kalk in fein vertheiltem Zustande ganz allmählich auf geneigten, in bekannter Weise übereinander angeordneten Flächen nach abwärts geführt, so dass der entgegenströmende Dampf genügend Zeit findet, eine völlige Ablösung des Kalkes zu bewirken.

Temperatur der Kalköfen. Nach Cramer (Thonzg. 1904, 519) schwanken in 5 Kalkwerken die Hitzegrade zwischen Kegel 7 und 14. In zwei Werken ist ein Hitzegrad von Kegel 14 festgestellt, also von etwa 1410° ; bei einem Werk liegt der Hitzegrad zwischen Segerkegel 10 und 11, bei einem anderen Werk bei Kegel 13.

Weisskalk brennt nach C. Loeser (Chem. Ind. 1904, 246) über 900° leicht gar und bei 1300° noch nicht todt.

Zur Herstellung von hydraulischem Sackkalk wird nach E. Pasquay (Thonzg. 1904, 1688) der Kalk am besten im Schacht-

ofen gebrannt, dann sofort nach dem Auskarren mit etwa 12 bis 14 Proc. Wasser hydratisirt; die bis 2 m hohen Haufen werden mindestens 8 Tage sich selbst überlassen. Besser ist es noch, wenn dieser trockengelöschte Kalk 14 Tage liegen bleiben kann; es gehören aber dann sehr ausgedehnte Ablöschräume oder Gruben dazu. Man wird finden, dass ein nur 48 Stunden gelöschter Kalk wenig oder gar keine hydraulischen Eigenschaften zeigt, während derselbe Kalk nach achttägiger oder längerer Lagerung einen vorzüglichen, raumbeständigen hydraulischen Kalk liefert. Man kann zwar zu kurze Zeit im Löschen gelegenen Kalk nachträglich noch verbessern, indem man denselben in Silos 3 bis 4 Wochen lagern lässt. Das gelöschte Produkt enthält je nach der Zusammensetzung des Kalks oft nur 40 bis 50 Proc. Feinmehl, welches abgesiebt wird, während die übrigen Theile nach Feinmahlung (Sieb Nr. 50 und 60) durch Mischapparate dem ersteren Mehl zugemischt wird.

Die Herstellung und Verwendung von trockengelöschtem Kalk empfiehlt Schneider (Thonzg. 1904, 1376).

Kalklöschten und Bereitung von Kalkmilch. Nach W. C. Jödecke und G. Eirich (D. R. P. Nr. 154 397) ist über einer Mörtelmischvorrichtung ein

Fig. 190.

durch ein Sieb *b* (Fig. 190) in zwei Abtheilungen *c* und *d* getheilte, theilweise mit Wasser angefüllte, kreisende Behälter *a* angeordnet, in welchem sich feststehende Schaufeln *f*, *g*, *h* befinden, von welchen die obere, unmittelbar über dem Siebe befindliche Schaufel *f* den eingebrachten Kalk durch das Sieb treibt, die dicht unter dem Siebe befindliche Schaufel *g* den durchgetriebenen Kalk abstreift und ihn im Wasser verrührt, und die am Boden des Gefäßes befindliche Schaufel *h* den herabsinkenden Kalk im Wasser wieder aufwirbelt, worauf die gebildete Kalkmilch durch ein Rohr *o* der Mörtelmischvorrichtung zugeführt wird.

Verfahren zur Herstellung von Mörtelmasse für die Kalksandsteinfabrikation¹⁾ aus Kalk, Sand und einer genau abgemessenen Menge Wassers. Nach H. Ch. Meurer (D. R. P. Nr. 146 240) werden die zur Kalksandsteinfabrikation dienenden pulver-

1) Seit 1898 hat die Kalksandsteinherstellung in Deutschland einen Aufschwung genommen, den damals Niemand vorausgesehen hat. In Deutschland bestehen heute mehr als 100 Fabriken, deren Jahresleistung auf etwa 400 Millionen Kalksandsteine zu veranschlagen sind.

förmigen Rohstoffe einerseits und die zur Durchfeuchtung dienende Flüssigkeit andererseits, alle drei getrennt, in ununterbrochenem Arbeitsgange durch untereinander in zwangsläufiger Bewegung stehende Vorrichtungen abgemessen, darauf zusammengeführt und der Mischvorrichtung zugeleitet.

Das Verfahren zur Herstellung von Kalksandsteinen aus einem Gemenge von Kalk, Sand und Kieselguhr besteht nach H. Ch. Meurer (D. R. P. Nr. 151 945) darin, dass die Steine nach Beendigung der Dampfbehandlung zwecks physikalischer Umwandlung des Guhrs gebrannt werden. Die Steine können auch vor dem Brennen mit einer Kieselsäurelösung, z. B. Wasserglas, getränkt werden. (Vgl. J. 1903, 485.)

Die Aufbereitungsmaschine für Kalksandsteinmörtelmasse u. dgl. mit ausserhalb der Trommel gelagerten Wellen der Actiengesellschaft für industrielle Sandverwerthung (D. R. P. Nr. 149 375) ist dadurch gekennzeichnet, dass der Wellenabschluss durch vor die Trommel vorgebaute Stopfbuchsen erfolgt.

Kalksandsteine. M. Glasenapp (Thonzg. 1904, gef. eing. Sonderabdr.) hat seine Untersuchungen fortgesetzt (J. 1900, 292).

Nach Neffgen erfolgt das Härten der Steine durch Behandlung der Presslinge in Dampf atmosphärischer Spannung in gemauerten Kammern. Obwohl für die Dauer dieser Behandlung 3 bis 5 Tage in Aussicht genommen worden waren, beträgt dieselbe in der Praxis in Rücksicht auf die bessere Ausnutzung der Dämpfräume gewöhnlich nur 2, seltener 3 Tage. Zur Feststellung der Hydrosilicatbildung wurden gröberer und Dünensand (jeder für sich) mit je 10 und 20 Proc. Kalk in Form von Hydratbrei innigst gemischt und die aus diesen Mischungen in halbflechtem Zustande durch starkes Pressen hergestellten kleinen Steine in dem Dampfraum eines zur Hälfte mit Wasser gefüllten Kastens aus Weissblech je 3 und 6 Tage bei einer Temperatur von 99 bis 99,5° der Einwirkung des Dampfes ausgesetzt. Auf diese Weise wurde der Versuch in 8 verschiedenen Arten ausgeführt, von denen indessen diejenigen, deren Kalksandmischung 20 Proc. Kalk enthielt, nur ein theoretisches Interesse insofern beanspruchen können, als sie zeigen, welches Maximum löslicher Kieselsäure überhaupt nach diesem Verfahren sich erreichen lässt. Im Fabrikbetriebe selbst werden wohl nur ausnahmsweise über 10 Proc. Kalk für die Mischung angewandt. Die erhärteten Steine wurden, nachdem sie 3 bis 6 Tage frei an der Luft gelegen, untersucht: siehe Tabelle S. 481.

Da eine stärkere Einwirkung des Kalkes auf die Quarzkieselsäure nur durch hohe Dampfspannung zu erreichen ist, liessen sich für das Neffgen'sche Verfahren nur geringe Mengen von löslicher Kieselsäure in den gedämpften Steinen erwarten, und diese Erwartung ist durch die Ergebnisse der nachstehenden Untersuchung vollauf bestätigt worden. Während z. B. bei dreitägigem Dämpfen die Steine Nr. 1 bloss 0,47 Proc.

Mischung aus	Dauer der Ein- wirkung Stdn.	CaO in Summa	Davon CaO als Hydrat	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	CO ₂	Chem.-geb. H ₂ O	Lösliche SiO ₂	Sand
90 grob. Sand + 10 CaO	3 X 24	8,03	5,23	0,04	1,24	2,00	0,47	87,70
desgl.	6 X 24	8,18	5,11	0,10	1,00	2,10	0,68	87,10
80 grob. Sand + 20 CaO	3 X 24	15,39	11,41	0,04	0,80	4,20	0,56	78,30
desgl.	6 X 24	15,27	11,63	0,09	1,58	4,57	1,01	76,76
90 Dünen sand + 10 CaO	3 X 24	8,66	6,02	0,10	0,40	2,47	0,92	87,37
desgl.	6 X 24	8,26	4,94	0,11	1,07	2,20	1,24	86,55
80 Dünen sand + 20 CaO	3 X 24	16,19	12,85	0,08	1,10	4,79	0,98	76,20
desgl.	6 X 24	16,58	10,78	0,14	2,00	4,86	1,64	75,25

und Nr. 5 nur 0,92 Proc. lösliche Kieselsäure enthalten, geben dieselben Mischungen nach 8stündiger Behandlung bei 10 At. 3,33 Proc. bez. 7,58 Proc. derselben, also 7 bis 8mal mehr. Auch die weitere Ausdehnung der Dampfbehandlung der Steine auf die Dauer von 6 Tagen ändert an diesen Verhältnissen nur wenig und ebenso die Vermehrung der Mischung an Kalk, — sie können die hohe Dampfspannung nicht ersetzen. Dementsprechend muss die Anfangsfestigkeit der bei atmosphärischer Spannung gedämpften Steine wesentlich hinter derjenigen der bei Hochdruck gehärteten zurückbleiben. Wenn die ersteren trotzdem allmählich eine genügende Festigkeit erreichen, so ist dieselbe wohl in der Hauptsache auf Rechnung der Carbonatbildung zu setzen, die hier aber einer der grösseren Kalkhydratmenge entsprechend längeren Dauer zu ihrer Beendigung bedarf. Ob sie dabei die Endfestigkeit der „Hartsteine“ erreichen, erscheint jedoch zweifelhaft. Jedenfalls liefert das Verfahren der Hartsteinfabrikation (nach Michaëlis) ein technisch vollkommeneres Product. Zieht man in Betracht, dass das Dämpfen der Presslinge nach dem Neffgen'schen Verfahren gewöhnlich nicht über 2 Tage ausgedehnt wird, und dass ferner die Hartsteine im Durchschnitt etwa 4 Proc. lösliche Kieselsäure enthalten, so übertrifft die Menge des Calciumhydrosilicates derselben diejenige der nach Neffgen erzeugten Steine um etwa das 5fache, in weiteren Grenzen um das 3- bis 7fache. — Eine Vermehrung der Hydrosilicatbildung bez. der Anfangsfestigkeit der Steine wäre nach diesem Verfahren wohl nur durch Anwendung eines Sandes möglich, welcher bereits „lösliche“ Kieselsäure oder doch leicht zersetzbare Silicate enthält. — Da der Steigerung der Spannung des gesättigten Dampfes auch eine Steigerung der Temperatur entspricht (10 At. z. B. = 180°), so lag der Gedanke nahe, bei dem Härten der Steine auf die unbequeme Spannung zu verzichten und es mit einem bloss temperirten, d. h. überhitzten Dampf atmosphärischer Spannung zu versuchen. Schon die einfache Ueberlegung, dass überhitzter und nicht gespannter Dampf die Steine ohne Steigerung ihrer Temperatur über 100° hinaus zuerst austrocknen muss und das trockene Kalkhydrat auch bei

der nun folgenden Temperaturerhöhung der Steine bis auf 200° auf den Sand kaum noch zu wirken vermag, liess das Verfahren von vornherein als wenig aussichtsvoll erscheinen. In der That ergaben Mischungen aus 90 Proc. Dünen sand und 10 Proc. Kalk in Form von Kalkbrei, bei 170° und bei 200° 6 und 12 Stunden hindurch in schwach strömendem Dampf atmosphärischer Spannung behandelt, keine nachweisbare Bildung von löslicher Kieselsäure. Im Grossen mag das Kalkhydrat allerdings nicht so rasch durch das Austrocknen unwirksam gemacht werden; doch steht das Verfahren in Bezug auf die Hydrosilicatbildung selbst dem von Neffgen noch weit nach und ist werthlos. Eine wirkliche Aufschliessung der Quarzkieselsäure erfolgt nur in gesättigtem Dampf bei Gegenwart von gelöstem Kalkhydrat, und zwar um so mehr, je höher die Spannung ist. — Nach einer Patentanmeldung soll dem Kalksandgemisch zur Erhöhung der löslichen Kieselsäure im Endproduct noch eine gewisse Menge Thon zugesetzt werden. Es wurden nun Mischungen aus Kalkhydratbrei mit Kaolin von Hirschau (derselbe enthält 97 Proc. reine Thonsubstanz) hergestellt, entsprechend:



Die aus diesen Mischungen erzeugten Probestücke wurden 8 Stunden bei einem Druck von 10 At. im Autoclav behandelt. Die darauf ausgeführte Untersuchung zeigte wider Erwarten, dass der Thon verhältnissmässig wenig zersetzt worden war. Später wurden auch noch andere Mischungen beider Bestandtheile der gleichen Dampfspannung ausgesetzt; aber in keinem Falle gelang es, mehr als 8,6 Proc. lösliche Kieselsäure zu erhalten. Dieser Betrag übersteigt nur sehr wenig denjenigen, welchen die Mischung von 90 Th. Dünen sand mit 10 Th. Kalk bei gleicher Behandlung liefert (7,58 Proc.). Berücksichtigt man die aber ungleich feinere Vertheilung des Thones gegenüber der des Sandes, also die sehr viel grössere Oberflächenwirkung im ersteren Falle, so erweist sich der Thon beträchtlich weniger aufschliessbar als der Quarzsand. Wollte man diesen in der feinen Vertheilung der Thontheilchen anwenden, so würde man bei entsprechender Vermehrung des Kalkhydrates voraussichtlich auf den 3- bis 4fachen Betrag der obigen Mengen an löslicher Kieselsäure kommen. Zu bemerken ist dabei noch, dass die aus Thon und Kalkhydrat hergestellten Mischungen nach dem Dämpfen keine genügende Festigkeit erlangen, sondern mürbe und leicht zerreiblich bleiben. Demnach konnte von einem Thonzusatz zur Masse der Kalksandsteine ein günstiger Einfluss kaum erwartet werden. Um alle Zweifel hierüber zu heben, wurden die beiden folgenden Mischungen gleichzeitig 8 Stunden hindurch im Autoclaven bei einem Druck von 10 At. gedämpft: a) 90 Dünen sand + 10 Kalk als Hydrat und b) 85 Dünen sand + 10 Kalk als Hydrat + 5 Kaolin. Die darauf folgende Untersuchung ergab die nachstehende Zusammensetzung der Massen:

	a	b
Sand, unverändert . . .	76,85 Proc.	79,90 Proc.
Lösliche Kieselsäure . . .	8,64 „	3,78 „
CaO	8,97 „	9,30 „
Al ₂ O ₃ (+ Fe ₂ O ₃) löslich . . .	0,44 „	1,78 „
MgO	0,12 „	0,12 „
Glühverlust	4,64 „	5,10 „

Der Thon schränkt somit, wie aus dem Vergleich der beiden Proben an löslicher Kieselsäure hervorgeht, die Aufschliessung der Quarzkieselsäure sehr erheblich ein, indem er selbst nur theilweise angegriffen wird und durch Umhüllung der Sandkörnchen diese der Einwirkung des Kalkhydrates entzieht. Einen annähernd richtigen zahlenmässigen Ausdruck für den Betrag dieser Einschränkung erhält man aus der Zunahme an löslicher Thonerde bei der Mischung b gegenüber der von $a = 1,78 - 0,44 = 1,34$ Proc. Dieser Menge von Thonerde entsprachen 1,58 Proc. löslicher Kieselsäure des Thones, die, von 3,78 Proc. löslicher Kieselsäure in Abrechnung gebracht, 2,20 Proc. löslicher Kieselsäure ergaben, welche auf Rechnung des aufgeschlossenen Sandes kommen. Demnach hat im vorliegenden Falle, in welchem die Hälfte des Gewichtes des Kalkes an Thon angewandt worden, der letztere die Einwirkung des Kalkhydrates auf den Sand auf etwa 25 Proc. desjenigen Betrages herabgesetzt, welcher bei derselben Kalkmenge ohne Thonzusatz erreicht wird. Es sind demnach durch die Beimischung von Thon 1,58 Proc. an löslicher Kieselsäure aus demselben gewonnen, dafür aber $8,64 - 2,20 = 6,44$ Proc. der letzteren aus dem Quarzsand verloren worden; also für je 1 Proc. Kieselsäurezuwachs aus dem Thon 4 Proc. Verlust an Quarzkieselsäure. Der Thon wird bei Gegenwart von Sand anscheinend besser durch das Kalkhydrat aufgeschlossen, als in Mischungen mit dem letzteren allein, leider aber um einen viel zu hohen Preis, der auch durch die Vermehrung der Plasticität der rohen Mischung nicht ausgeglichen wird. — Um den Einfluss des Zusatzes von feinem Sande auf die Vermehrung der löslichen Kieselsäure in der gewöhnlichen Kalksandmischung festzustellen, wurden Untersuchungen an Mischungen ausgeführt, deren Zusammensetzung und Behandlung aus der nachfolgenden tabellarischen Uebersicht hervorgeht; der hier verwandte „feine Sand“ wurde in Form von gemahlenem Quarz genommen, wie er in den Porzellanfabriken benutzt wird. Von den analytischen Ergebnissen sind bloss die procentischen Gehalte der gehärteten Steine an Kalk (CaO) und löslicher Kieselsäure und ausser ihnen noch das in Procenten ausgedrückte Verhältniss der löslichen Kieselsäure: Kalk $\left(\frac{\text{SiO}_2 \text{ lösl.} \times 100}{\text{CaO}} \right)$ in die Zusammenstellung aufgenommen worden. Dieses Verhältniss gibt einen unmittelbaren Ausdruck für die Ausnutzung des Kalkes im Sinne der Hydrosilicatbildung bei dem Härtingsprocess der Steine und wäre daher für die chemische Controle des Betriebes zu empfehlen. Endlich enthält die Zusammenstellung noch dieselben Verhältnisszahlen aus früheren Untersuchungsergebnissen, welche in ihrer Gesamtheit einen

Nr. des Versuches	Mischung zusammengesetzt aus	Dauer des Dämpfens in Stunden	Ueberdruck in At.	Im gehärteten Stein in Hundertstel		Lösl. SiO_2 in Hundertstel d. CaO
				CaO	lösliche SiO_2	
1	97 Düdensand (0,2 bis 0,3 mm) + 3 CaO	5	5	2,77	1,37	49,46
2	desgl.	5	8	2,80	1,73	61,80
3	desgl.	10	5	2,86	1,55	64,20
4	desgl.	10	10	2,89	1,81	62,97
5	94 Düdensand + 3 feinen Sand + 3 CaO	5	5	2,80	1,57	56,07
6	desgl.	5	8	2,72	1,82	66,91
7	desgl.	10	5	2,30	1,35	58,70
8	desgl.	10	10	2,85	2,05	71,30
9	92 Düdensand + 5 feinen Sand + 3 CaO	5	5	2,79	1,72	61,65
10	desgl.	5	8	2,90	2,04	70,84
11	desgl.	10	5	2,75	1,79	65,09
12	desgl.	10	10	2,96	2,36	79,73
13	94 Düdensand + 6 CaO	5	5	5,72	1,85	82,34
14	desgl.	5	8	5,69	2,61	46,57
15	desgl.	10	5	5,78	2,28	39,45
16	desgl.	10	10	5,91	3,51	59,39
17	91 Düdensand + 3 feinen Sand + 6 CaO	5	5	5,88	2,01	34,18
18	desgl.	5	8	5,67	3,48	61,37
19	desgl.	10	5	5,54	2,20	39,71
20	desgl.	10	10	5,92	4,16	70,27
21	89 Düdensand + 5 feinen Sand + 6 CaO	5	5	5,90	2,23	37,80
22	desgl.	5	8	5,79	3,66	63,21
23	desgl.	10	5	5,82	2,24	42,26
24	desgl.	10	10	5,82	4,28	73,54
25	90 Sand (0,6 bis 1,0 mm) + 10 CaO	8	5	6,50	0,43	6,51
26	desgl.	8	10	9,38	3,33	35,50
27	90 Düdensand + 10 CaO	8	5	8,74	3,06	35,01
28	desgl.	8	10	10,10	7,58	75,02
29	90 Düdensand + 10 Dolomitkalk	8	5	8,62	1,98	22,97
30	desgl.	8	10	9,47	6,29	66,42
31	90 Düdensand + 10 CaO	8	10	8,97	8,64	96,32
32	85 Düdensand + 10 CaO + 5 Kaolin	8	10	9,30	3,78	40,64
33	90 Sand (0,6 bis 1,0 mm) + 10 CaO	72	0	8,03	0,47	5,85
34	desgl.	144	0	8,18	0,68	8,31
35	80 Sand (0,6 bis 1,0 mm) + 20 CaO	72	0	15,39	0,56	3,64
36	desgl.	144	0	15,27	1,01	6,55
37	90 Düdensand + 10 CaO	72	0	8,66	0,92	10,62
38	desgl.	144	0	8,26	1,24	15,01
39	80 Düdensand + 20 CaO	72	0	16,19	0,98	6,05
40	desgl.	144	0	16,58	1,64	9,89

guten Ueberblick über die Beziehungen zwischen Dampfspannung, Dauer des Dämpfens, Einfluss der Mischungsverhältnisse der Rohmaterialien, sowie der Korngrösse des Sandes und der Art der Verfahren auf der einen und der Ausnutzung des Kalkes durch Hydrosilicatbildung auf der anderen Seite gewähren.

Aus den Versuchen Nr. 1 bis 24 lässt sich der Einfluss der Zumischung geringer Mengen feinsten Sandes zur rohen Kalksandsteinmischung auf die vermehrte Aufschliessung der Kieselsäure erkennen. Dieser Einfluss tritt am stärksten hervor bei hoher Dampfspannung, wie der Vergleich der Versuche Nr. 8 und 12 mit Nr. 4 zeigt; mit 3 Proc. feinsten Sandes wurde eine um $(71,30 - 62,97 =) 8,38$ Proc. und mit 5 Proc. desselben eine um $(79,73 - 62,97 =) 16,76$ Proc. höhere Aufschliessung erhalten. Doch ist die für die Mischungen Nr. 1 bis 12 versuchsweise angewandte Menge von nur 3 Proc. CaO zu gering, um Steine von genügender Festigkeit zu erzeugen. Für die mit 6 Proc. CaO hergestellten Mischungen Nr. 13 bis 24 beträgt die Vermehrung der Aufschliessung bei 3 Proc. feinstem Sand (und 10 At. Druck bei 10stündigem Härten) $70,27 - 57,39 =) 11,88$ Proc. und 5 Proc. desselben $(73,54 - 59,39 =) 14,15$ Proc. (Versuche Nr. 16, 20 und 24). Eine Verlängerung der Dauer des Härten von 5 auf 10 Stunden bei dem gleichbleibenden Druck von 5 At. (Versuche Nr. 1 und 3, 5 und 7, 9 und 11 u. s. w.) bewirkt eine beträchtlich geringere Aufschliessung, als die Anwendung einer höheren Spannung in kürzerer Zeit; so ist die Aufschliessung durch bloss 5stündiges Härten bei 8 At. wesentlich höher, als durch 10stündiges Härten bei 5 At. (vgl. Nr. 2 und 3, 6 und 7, 10 und 11, 14 und 15 u. s. w.). Besonders bemerkbar macht sich dieser Unterschied in den Zusätze von feinstem Sand und 6 Proc. CaO enthaltenden Proben Nr. 18 und 19, sowie Nr. 22 und 23, wo die Differenzen in der Aufschliessung etwa 21 Proc. erreichen. (Vgl. Riga Indzg. 1904, 161.)

Die Reaktionsfähigkeit des Quarzes ist nach F. Rinne (Z. Mineral. 1904, 333) bedeutender als meist angenommen wird. Fein gepulvert wird derselbe bei 300° im Wasser gelöst. Die Verkittung beim Kalksandstein erfolgt durch die Bildung des Calciumhydrosilicates. Auch im Dünnschliff zeigt das zerfressene Aussehen des Quarzes an, dass er von dem Kalk stark angegriffen worden ist.

Das Siloverfahren für Kalksandsteine wird ausführlich beschrieben (Thonzg. 1904, 319 und 717), das Mischen von Sand und Kalk, das Pressen der Steine und das Einfahren in den Härtekessel. Die Erhärtung der Steine erfolgt durchschnittlich bei einem Druck von 7 At. und zehnstündiger Aufrechterhaltung des Druckes. Die Erfahrung hat gelehrt, dass, je höherer Atmosphärendruck auf den Formling einwirkt, eine um so kürzere Erhärtungsdauer nothwendig ist. Das Verhältniss ist ungefähr so, dass bei einem Druck von

10	At.	die	Härtung	etwa	7	Stunden,
9	"	"	"	"	8	"
8	"	"	"	"	9	"
7	"	"	"	"	10	"

betragen würde. An Hand von Versuchen hat man einen durchschnittlichen Dampfverbrauch von 560 k für das Tausend Steine festgestellt.

Herstellung von Kalksandsteinen. S. V. Peppel (Thonzg. 1904, 3 u. 24) hält 1150 k/qc für den geeignetsten Pressdruck. Bei einer Dampfspannung von 10 Atm. genügen 4 Stunden, bei 8 Atm. 6 bis 8 Stunden, bei 7 Atm. 8 bis 12 Stunden Härtungsdauer.

Die Veränderungen der Kalksandsteine beim Lagern auf Fabrikhöfen ist nach E. Cramer (Thonzg. 1904, 573) unbedeutend.

Kalksandsteinen wird nach Versuchen des Chemischen Laboratoriums für Thonindustrie (Thonzg. 1904, 1525) durch kohlensäurehaltiges Wasser der Kalk entzogen, so dass ihre Festigkeit leidet.

Alter Kalkmörtel enthielt nach Analyse desselben Laboratoriums (das. S. 1636) so wenig lösliche Kieselsäure, dass eine Aufschliessung des Sandes durch Kalk nicht anzunehmen ist.

Hydraulische Kalke bespricht E. C. Eckels (Thonzg. 1904, 1535). Nach Le Chatelier würde derjenige hydraulische Kalk allen Anforderungen gerecht werden, der auf 1 Aeq. Kieselsäure 4 Aeq. Kalk enthalten würde, von denen drei zur Bildung von Tricalciumsilicat, das letzte zur Bewirkung des Zerfallens beim Ablöschen gebraucht würden. Ein solcher hydraulischer Kalk würde also zusammengesetzt sein:

		Stein		Kalk
		vor dem Brennen	vor dem Löschen	nach dem Löschen
SiO ₂	. .	13,20	21,20	19,08
CaO	. .	48,61	78,80	70,92
CO ₂	. .	38,19	0,00	0,00
H ₂ O	. .	0,00	0,00	10,00

Doch würde ein solcher Stein beim Brennen im Grossbetriebe nicht aufgeschlossen werden, sondern ein Theil der Kieselsäure würde aufgeschlossen bleiben, und ein grösserer Ueberschuss an freiem Kalke vorhanden sein. Dies erklärt, warum im Betriebe Steine mit geringerem Kalkgehalte vorgezogen werden. Die Anwesenheit von Eisenoxyd und Thonerde hat den Vortheil, dass beide als Flussmittel wirken und das Aufschliessen der Silicate begünstigen. Allerdings binden sie einen Theil des freien Kalkes, und kommen in Bezug auf die hydraulischen Eigenschaften eines Kalkes nicht unmittelbar in Betracht, da sie bereits während des Löschens sich hydratiren. Der Hauptsitz der Erzeugung und Anwendung von hydraulischen Kalken ist Frankreich. Berühmt sind die Kalke von Teil (chau du Teil).

Die Herstellung von Cementdachsteinen bespricht Cramer (Thonzg. 1904, 397).

Einfluss von Thon auf die Festigkeit vom Beton. Nach Versuchen im Chemischen Laboratorium für Thonindustrie (Thonzg. 1904, 726) ergaben Cementproben für sich und mit Thon gemischt folgende Festigkeiten nach einem Monat:

	1 Cement: 3 Sand		1 Cement: 2,7 Sand + 0,3 Kaolin		1 Cement: 2,7 Sand + 0,3 Thon	
	Zug	Druck	Zug	Druck	Zug	Druck
Luftlagerung	20,91	175,3	27,84	163,4	26,21	157,8
Wasserlagerung	17,85	142,9	21,12	140,5	16,43	125,4

Thon wirkte also nicht schädlich.

Sand für Cementmörtel kann nach E. C. Sherman (Eng. Min. 77, 968) ohne Schaden 10 Proc. Lehm enthalten.

Normalkalk. Der deutsche Verband für die Materialprüfung der Technik hat folgenden Beschluss gefasst: „Der Kalkstein des Bruches Christinenklippe zu Rübeland der Vereinigten Harzer Kalkindustrie zu Elbingerode soll als Rohmaterial für die Herstellung von Normalkalk dienen. Grosse, möglichst reine Stücke dieses Kalksteines werden im Ringofen zu Rübeland im Grossbetriebe gebrannt. Von den gebrannten Stücken werden wiederum die reinsten ausgesucht, von allen etwa anhaftenden Verunreinigungen, Krebsen, Schlacken u. s. w. befreit und abgelöscht. Beim Löschen wird Sorge getragen, dass das Löschwasser über dem Kalk einige Zeit steht, und dass von der Kalkmilch nur die obersten $\frac{3}{4}$ in die Grube abgelassen werden, so dass die schwerer löschenden Theile in der Pfanne zurückgelassen werden. — Die Kalkmilch wird in eine zweitheilige gemauerte Grube abgelassen, von der die eine Hälfte stets gefüllt und verschlossen gehalten wird, während aus der anderen Hälfte der Normalkalk in luftdicht geschlossenen Gefässen von zwei noch näher zu bestimmenden Grössen in den Handel kommt. — Den Vertrieb des Normalkalkes übernimmt das Chemische Laboratorium für Thonindustrie, Berlin NW., Kruppstr. 6. — Es wird angestrebt, die Controle der Fabrikation des Normalkalkes einer amtlichen Stelle in ähnlicher Weise zu übertragen, wie dies mit dem preussischen Normalsand bereits geschehen ist. — Von der Feststellung von Fehlergrenzen der Zusammensetzung des Kalkes wird einstweilen abgesehen, bis die Erfahrung gelehrt hat, mit welcher Gleichmässigkeit sich der Normalkalk im Grossen herstellen lässt.“ — Analysen des Kalkes ergaben:

	Kalkstein	Gebrannt
Glühverlust	43,89	—
Kieselsäure und Unlösliches . .	0,40	0,71
Eisenoxyd, Thonerde u. s. w. . .	0,24	0,43
Aetzkalk	54,87	97,79
Magnesia	0,18	0,32
Schwefelsäureanhydrid	0,07	0,12
Rest (Alkalien) u. s. w.	0,35	0,62
	100,00	99,99

Kalkprüfung. Nach E. Cramer (Thonzg. 1904, 517) wird Kalk mit Wasser abgelöscht, dann werden von dem verrührten Kalkbrei, der über ein feines Sieb gelassen wird, 2 l in einen Sack von Filtertuch gethan. Der Sack wird fest verschnürt und dann unter eine Eisenplatte von 50 k Gewicht gelegt. Durch den Druck wird das überflüssige Wasser aus dem Löschbrei herausgedrückt, und man behält einen gepressten

Löschbrei von wesentlich geringerem Wassergehalt zurück. Es hat sich gezeigt, dass vielfach Presskuchen von gleichem Wassergehalt erzielt werden, und das gibt Mittel an Hand, festzustellen, welchen Kalk man unter den Händen hat. Wenn nämlich der gelöschte Kalk angerührt wird, so reicht die chemische Reaktionsfähigkeit nicht mehr aus, das Wasser an ihm gebunden zu lassen, sondern das Wasser fängt an, sich abzuschcheiden. Durch das Rühren wird eine Emulsion erzeugt, und der homogene Löschbrei wird in den Beutel eingeführt und ist nun unter dem Drucke, den er durch die Eisenplatte empfängt, im Stande, Wasser abzugeben. Aber auch hierbei macht sich die chemische Reaction geltend, insofern als ein Kalk, der höheren Gehalt an reinem Aetzkalk hat, mehr Wasser behält, als ein Kalk, der in Folge von Nebenbestandtheilen einen geringeren Gehalt an Aetzkalk aufweist. So hat man also Kalke, die, wenn sie mit einer mittleren Wassermenge von 13 bis 15 l auf 5 k Kalk abgelöscht sind, dann auf einen mittleren Gehalt von 59 bis 61 Proc. Wasser kommen. Auf 1 Mol. Base kommen 5 Mol. Wasser.

Druckfestigkeit von Beton. Nach H. Burchartz (M. Vers. 21, 111) trifft die Ansicht, dass die Betonmischungen höhere Festigkeit erlangen, als der Mörtel des Betons, nicht allgemein zu, vielmehr können in Würfelform Betonmischungen bei normaler Bemessung des Wasserzusatzes unter Umständen sehr wohl geringere Festigkeit liefern, als die Mörtel dieser Mischungen für sich. Es zeigte sich u. A. auch, dass thatsächlich ein Zusammenhang zwischen Würfelgrösse und Festigkeit besteht, und dass die Grösse der für die Festigkeitsversuche herzustellenden Würfel in jedem einzelnen Falle, um Täuschungen zu ersparen, möglichst denjenigen Abmessungen anzupassen ist, die das Betonmauerwerk thatsächlich hat.

Bindefähiger Gips wird nach W. Brothers (D. R. P. Nr. 151462) dadurch erhalten, dass man durch Erhitzen von Gips oder schwefelsaurem Kalk beliebiger Herkunft in Wasser oder Salzlösungen über 100° in bekannter Weise entwässerte Gipskrystalle ausscheiden lässt und diese nach Trennung von der Flüssigkeit bei einer nicht unter 80° liegenden Temperatur trocknet.

Druckversuche von Estrichgips wurden vom Vereinslaboratorium des Gipsvereins ausgeführt. Die Proben ergaben nach 28 Tagen in feuchter Kellerluft im Mittel 109 bis 150 k/qc.

Das Abbinden des Gipses untersuchte M o y e (Thonzg. 1904, 705), indem er die Volumabnahme des mit Wasser gemischten Gipses bestimmte. Aus der Contraction wird die Menge des gebildeten Dihydrates berechnet.

Hydratation des Gipses und Cementes besprechen P. Rohland (Thonzg. 1904, 390 u. 942; Z. Elektr. 1904, 893) und E. Jor-dis (Z. Elektr. 1904, 938).

Zum Tränken von Gipsabgüssen empfiehlt F. Rathgen (Z. Ethnolog. 1904, 163) Z a p o n, eine 4proc. Lösung von Celluloid in Amylacetat.

Der Kunstpflasterstein von J. Niessen (D. R. P. Nr. 150 656) besteht aus gesintertem oder geschmolzenem Bauxit oder sonstiger unreiner natürlicher Thonerde, welche in bekannter Weise zerkleinert und mit einem Bindemittel, wie Thon, Cement u. dgl. verformt und gebrannt wird.

Bei der Herstellung von Kunststeinplatten aus einer oder mehreren miteinander abwechselnden Schichten von hydraulischen Bindemitteln und Faserstoffeinlagen wird nach C. Pohl (D. R. P. Nr. 151 946) als Einlage ein auf der Krempel hergestellter dünner schleierartiger Vliess aus Asbest oder dergl. benutzt.

Bei der Herstellung von Sandsteinen wird nach A. Seigle (D. R. P. Nr. 151 377) dem Kalk unter Zusatz der kieselsäurehaltigen Stoffe (Sand) pulverförmiges, durch Rösten und Zerkleinern von Galmei oder in sonstiger Weise erhaltenes Zinkoxyd zugemischt, welches sodann die einzelnen Kalkkörnchen umhüllt.

Kunststeine werden nach C. Reinke (D. R. P. Nr. 149 135) hergestellt aus einem Gemenge von Zechstein, Cement und Magnesia.

Bei der Herstellung künstlicher Steine aus Magnesia, Salzsäure und Füllstoffen wird nach C. Groyen (D. R. P. Nr. 151 252) stark concentrirte Salzsäure verwendet, die nach geschehener Einwirkung auf die Magnesia sofort durch einen Ueberschuss von Magnesia, gegebenenfalls unter Zusatz bekannter Füllstoffe wie Asbest, neutralisirt wird. Neben Magnesia kann noch Ammoniak zur Neutralisation Anwendung finden.

Zur Herstellung von Kunststeinen und anderen Gegenständen wird nach P. Askenasy (D. R. P. Nr. 153 503) gekörntes oder pulverförmiges Material mit geformter äusserer Begrenzungsfläche durch Bestreichen der letzteren mittels des elektrischen Lichtbogens durch und durch geschmolzen und dadurch in ein zusammenhängendes Formstück übergeführt. Zwecks Erzielung beliebiger Wandstärken der Formstücke werden auf die durch Schmelzung festgemachten Massen neue Mengen gekörnten Materials aufgestreut und mit der bereits festen Masse verschmolzen. Die Formung der äusseren Begrenzungsfläche des durch den Lichtbogen zusammenschmelzenden Materials kann durch Aufstreuen des Materials auf eine geformte Unterlage bewirkt werden. Auch die geformte Unterlage für die durch Schmelzung in ein Formstück überzuführende gekörnte Masse kann durch den Lichtbogen zur Sinterung gebracht und mit der darauf gestreuten Masse zu einem einzigen Formstück verschmolzen werden. Zwischen zwei oder mehreren durch Schmelzung im Lichtbogen befestigten Materialschichten können schliesslich nicht befestigte Einlageschichten aus beliebigem Material, insbesondere Drahteinlagen, zur Erhöhung der Haltbarkeit der Formstücke vorgesehen werden.

Kunststeine aus einem Gemenge von Kalccarbonat und Kalkhydrat werden nach F. Heuber (D. R. P. Nr. 151 950) in der Weise hergestellt, dass Kalccarbonat erhitzt und ein Theil desselben in Calcium-

oxyd übergeführt wird, worauf das Ganze sofort mit Wasser verrührt und verformt wird.

Kunstsandsteinmasse von F. Wehle (D. R. P. Nr. 149 432) besteht aus Portlandcement und Sand.

Das Verfahren zur Herstellung von Bauplatten von A. Bieberfeld (D. R. P. 157 383) ist dadurch gekennzeichnet, dass man auf zurechtgeschnittenen und beliebig zurechtgebogenen Geweben Krystalle von Kandis sich bilden lässt.

Feuerfeste Steine werden nach E. Stöffler (D. R. P. Nr. 154 975) in der Weise hergestellt, dass ein Gemenge von Quarzsand oder zerkleinertem Quarzstein und Magnesia geformt wird, die Formlinge mit Dampf behandelt und dann gebrannt werden.

Herstellung von Kunststeinen unter Zusatz von Rückständen aus der Leblanc- oder Ammoniaksodafabrikation. Nach K. Ahrens (D. R. P. 152 190) wird das Gemisch aus Sodarückständen, Kalk, Sand u. dgl. mit Wasser angeteigt, das Ganze dann in Formen gepresst, und die Presslinge werden darauf in der Wärme getrocknet. Erst nach dieser Vorbehandlung werden die Presslinge im Härtekessel durch hochgespannten Wasserdampf in dichte, harte, feste witterungsbeständige Steine verwandelt.

Herstellung feuersicherer Gegenstände aus Cementbeton der Portlandcementfabrik Hemmoor (D. R. P. Nr. 152 459). Um Cementbeton auch zur Herstellung feuerfester Steine, Retorten u. dgl. verwenden zu können, wird dem Beton ein Flussmittel (Flussspath, Feldspath oder dergl.) zugesetzt.

Künstliche Steine bestehen nach G. Schüle (D. R. P. Nr. 148 758) nur aus Kieselsäure. Sie werden in der Weise hergestellt, dass Quarz oder andere aus Kieselsäure bestehende Materialien mit Wasserglaslösung angerührt werden, und die Mischung, nachdem sie den richtigen Grad der Trockenheit erlangt hat, zum Abscheiden der Kieselsäure aus der Wasserglaslösung mit Säure behandelt und hierauf zur Entfernung der Alkalien mit Wasser ausgewaschen wird.

Zur Herstellung von Estrichfußböden mit Oeltränkung wird nach Kühl & Mieth (D. R. P. Nr. 151 168) das Oel erst mit einem Bestandtheile des Estrichs gemischt.

Asbestkörper werden nach J. Bernfeld (D. R. P. Nr. 148 936) gepresst, dann unter Sintertemperatur erhitzt.

Feuerfeste Gegenstände werden nach J. Bach (D. R. P. Nr. 154 750) dadurch hergestellt, dass Chromerz mit einem Gemisch von Schamotte und Thonerdehydrat, gegebenenfalls unter Zusatz von kohlenstoffreichen Stoffen, brikettirt und gebrannt wird.

Eine wetterfeste Masse aus einem nassen Gemisch von gleichen Theilen Gips und Sägespänen wird nach M. Weinreb (D. R. P. Nr. 147 303) dadurch erhalten, dass man dieser Masse ein Gemisch von gleichen Theilen Minium und Alaun zusetzt. Hierdurch entsteht ein dicker Brei, welcher die Eigenschaft hat, beim Er-

härten eine auf Holz bindende Masse, die sich leicht bearbeiten lässt, zu ergeben.

Herstellung von Cementplatten mit Asphaltdecke. Nach E. Reinecke (D. R. P. Nr. 152 010) wird der Asphaltbelag auf platten- oder backsteinförmige Cementbetonkörper aufgedrückt, deren Oberfläche mit kreuzförmig angeordneten Längs- und Quernuthen versehen ist. Hierdurch wird ein Loslösen oder Verschieben des Asphalts unmöglich gemacht.

Glanzgeben und Poliren von Marmor, Kalksteinen u. dgl. Nach C. Weigelt (D. R. P. Nr. 153 813) werden Marmor und andere Carbonatgesteine mittels verdünnter Säure in der Weise polirt, dass die sich entwickelnden Bläschen sofort nach ihrer Entstehung durch eine ständige Bewegung der Säure beseitigt werden.

Verfahren zum Durchfärben natürlicher krystallinischer Steine wie Marmor. Nach Brand & Cp. (D. R. P. Nr. 151 227) werden Marmor oder andere natürliche krystallinische Steine dadurch durch ihre ganze Masse hindurch gefärbt, dass man den Stein zunächst in eine leicht verdunstbare Flüssigkeit und dann in eine Farblösung von höherem Siedepunkt als die zuerst angewandte Flüssigkeit bringt und in derselben erwärmt.

Poliren von Natursteinen und Kunststeinen aus Cement. Das Verfahren von R. Thomä (D. R. P. Nr. 152 990) betrifft die Herstellung von künstlichen, in der Härte gleichmässig abgestuften Schleifsteinen, die das Poliren nicht nur von Natursteinen, sondern auch von Kunststeinen aus Cement gestatten.

Herstellung eines borhaltigen Schleifmittels. Um nach J. Windholz (D. R. P. Nr. 152 501) aus einer innigen Mischung von Borcarbid und Korund bestehendes Schleifmittel zu gewinnen, wird ein Gemisch aus einer oder mehreren Borverbindungen und Thonerde (Aluminiumoxyd), oder auch Beryllerde, mit Kohle im elektrischen Ofen in einem Bade mit einer das Entstehen von Borcarbid ermöglichenden Temperatur, beispielsweise in einem Bade von Silicat oder quarzigem Eisenerz geschmolzen.

Zur Herstellung eines wasserabstossenden und isolirenden Schutzmittels mischt C. Roth (D. R. P. Nr. 152 758) fettsaure Thonerde mit Theer u. dgl.

Wärmeschutzmittel aus Asbest und pflanzlichen oder thierischen Faserstoffen, bei dem der Asbest und die anderen Faserstoffe zu einer lockeren Masse verfilzt sind. Nach Fröling & Sohn (D. R. P. Nr. 149 184) sind Asbest und die anderen pflanzlichen oder thierischen Faserstoffe zu einer lockeren Masse verfilzt. Diese Masse ist hier auf der Seite, die der zu schützenden Fläche zugekehrt ist, sehr asbestreich, an der Aussenseite dagegen asbestarm oder ganz frei von Asbest. Bei dieser Anordnung vermag der Asbest nur seine vorteilhafte Wirkung, die Unverbrennlichkeit, nicht aber seine nachtheilige Eigenschaft, sein Leitungsvermögen wirken zu lassen.

Wärmeschutzmittel aus Glimmer und kieselsaurem Natron. Nach Boiler Covering Cp. (D. R. P. Nr. 153 955) erhält das Wärmeschutzmittel einen Zusatz von essigsaurem Bleioxyd, um das Anziehen von Feuchtigkeit durch die Masse zu verhindern.

Aufbereitung von Rohgraphit und anderen graphithaltigen Stoffen unter Verwendung von Mineralölen und Wasser. Nach H. Putz (D. R. P. Nr. 154 516) wird die Zerkleinerung des Rohgraphits behufs möglicher Erhaltung der natürlichen Grösse der Graphitblättchen bei Gegenwart von Oel und Wasser vorgenommen. Die Scheidung des Graphits von den accessorischen Gemengetheilen erfolgt dann zunächst unter Zugabe einer grösseren Menge Wasser und Oel in einer intermittierend arbeitenden Scheidetrommel unter öfterer Wiederholung der Auswaschung und weiterhin in einem mit einem Drahtnetz versehenen Wasserbehälter. Die Trennung des Graphits von dem Oel findet in einem in Wasser hängenden Filtersack statt.

Asphalt. Nach Untersuchungen von G. Lunge und V. Krepelka (Chemzg. 1904, 177) kommen die specifischen Gewichte des extrahirten Bitumens, die Asphalte (natürliche und Petrolasphalte) selten über 1,1, nur der Gilsonit auf 1,17, aber Theerpeche erheblich über 1,2. Auch die Lösungen in Chloroform zeigen ähnliche Unterschiede. Die Asphalte geben dem Chloroform eine erheblich stärkere Dilatation als die Theerpeche, nämlich für eine 6proc. Lösung selbst im extremsten Falle des Wietzer Erdölasphaltes nicht ganz 1,47 spec. Gewicht, dagegen bei Theerpechen 1,475 und darüber. Die Jodzahlen bleiben bei den Asphalten meist unter 50 und steigen im Maximum auf 54, während sie bei den Theerpechen 64 bis 69 betragen. Die Chloroformlösung der Theerpeche gibt beim Zusatze von Petroleumbenzin einen Niederschlag, diejenige der Natur- oder Petrolasphalte aber nicht. Nicht gelungen ist es, quantitative Unterschiede der erwähnten Factoren zwischen den „Naturasphalten“ einerseits und den aus Erdölen gewonnenen „Petrolasphalten“ andererseits aufzustellen. Diese beiden Klassen von Producten stehen einander augenscheinlich zu nahe, und die einzelnen Glieder derselben nehmen innerhalb der Grenzzahlen alle möglichen Plätze durcheinander ein.

Zur Unterscheidung der Asphalte werden nach E. Donath und B. M. Margosches (Chem. Ind. 1904, Sonderabdr.) von dem fraglichen Product zunächst 10 bis 15 g in einer Retorte einer trockenen Destillation unterworfen. In allen Fällen erhält man bei der Destillation ein öliges Destillat, bei Gegenwart von Holzpech auch eine wässerige sich deutlich trennende Flüssigkeit zu mindest einige Tropfen einer solchen, die stets stark sauer reagirt. Bleibt ausserdem bei Behandlung einer anderen Probe mit Tetrachlorkohlenstoff derselbe fast ungefärbt, so reichen diese beiden Reactionen schon zur Charakterisirung des vorliegenden Productes als Holzpech hin. Verhält sich das erhaltene Destillat nicht in der angeführten Weise, so versetzt man andere Theile desselben mit absolutem Alkohol und mit Eisessig; löst sich das Destillat in beiden Stoffen vollständig auf, so darf auf die Anwesenheit

von Steinkohlenpech geschlossen werden. Andere Reactionen zur Feststellung des Steinkohlenpeches wurden noch an anderer Stelle angeführt. — Ist beim Versetzen des in Rede stehenden Destillats mit Alkohol und Eisessig keine klare Lösung erfolgt, so kann Braunkohlenpech, Petrolpech, Asphalt oder ein Fettpech vorliegen. — Um die Anwesenheit des letzteren nachzuweisen, kocht man einige Zeit das ursprünglich vorliegende Product mit alkoholischer Kalilauge und filtrirt ohne erkalten zu lassen. Im Filtrat scheidet sich beim Erkalten, falls das fragliche Product aus Wollpech bestand, ein ziemlich reicher Niederschlag, bestehend zumeist aus cholesterinhaltigen Substanzen, die durch spezifische Reactionen auf Cholesterin zu prüfen sind, aus. Liegt Stearinpech vor, so erfolgt beim Erkalten des alkoholischen und alkalischen Filtrats meistens keine Ausscheidung. Dunstet man jedoch das Filtrat zur Verjagung des Alkohols etwas ein und zersetzt dasselbe nun mit verdünnter Salzsäure, so scheiden sich im Falle, dass Stearinpech vorliegt, die Fettsäuren in der Form eines voluminösen Niederschlages aus. Zur näheren Charakterisirung können dieselben durch Ausschütteln mit Petroläther und Verdunsten der ätherischen Lösung erhalten werden. — Treten diese Erscheinungen nicht ein, und beobachtet man beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge bloss eine schwache mit der Zeit erst intensiver werdende Färbung, so könnte Naturasphalt, bei einer intensiveren Färbung Braunkohlenpech, und bei gar keiner oder nur einer äusserst schwachen Färbung Petrolpech vorliegen. Erwähnt sei, dass ähnlich dem Braunkohlenpech auch Steinkohlen- und Holzpech alkoholische Kalilauge intensiv färben; diese zwei Pecher kommen jedoch hier nicht mehr in Frage, da sie ja schon vorher erkannt worden sind. — Zur näheren Unterscheidung von Braunkohlenpech, Petrolpech und Asphalt extrahirt man ungefähr 3 bis 5 g des Productes mit Petroläther, Benzol und Schwefelkohlenstoff, die einzelnen Extractlösungen werden abdestillirt und die Rückstände nach anhaltendem Trocknen bei 100 bis 105° gewogen. Bei Vorhandensein von Naturasphalt ist der in der Extractionschülse verbliebene unlösliche Rückstand auf keinen Fall schwarz; es bleibt nämlich kein kohligter Rückstand zurück wie bei Steinkohlenpech, Braunkohlenpech u. s. w., sondern nur das Gestein, welches von der Asphaltmasse durchdrungen ist und eine weisse, oder gelbliche bis rothbraune Farbe besitzt. Dieser Rückstand ist dann durch die qualitative Analyse hinsichtlich seiner mineralischen Natur näher zu untersuchen. — Bleibt in der Extractionschülse ein kohligter oder schwarzer Rückstand, so kann Braunkohlen- oder Petrolpech vorliegen. — Als charakteristisch für das Petrolpech ist das Verhalten gegen alkoholische Kalilauge, wie auch ferner das Verhalten gegen Petroläther bei gewöhnlicher Temperatur zu erwähnen. Petroläther löst schon bei gewöhnlicher Temperatur einen grösseren Theil des Petrolpeches, und die hierbei erhaltene Lösung färbt sich intensiv braunroth. — Am häufigsten kommt bekanntlich in der Technik der Fall vor, in welchem Zusätze geringerwerthiger Producte zu höherwerthigen gemacht werden, und kommt hier ins-

besondere die Frage zur Beantwortung, ob der hochwerthige Naturasphalt mit einem minderwerthigen künstlichen Product verfälscht ist. Den wichtigsten Fall bietet die Verfälschung des Naturasphalts mit Steinkohlenpech. Man extrahirt das zur Untersuchung gelangende Product mit Petroläther, Benzol und Schwefelkohlenstoff; ist der Asphalt unverfälscht, so darf sich hierbei kein schwarzer Rückstand, welcher mit concentrirter Salpetersäure eine braunrothe Lösung liefert, ergeben. Bei reinem Asphalt ist der Rückstand weiss, gelb bis braun gefärbt, entsprechend der mineralischen Grundsubstanz des Asphalts. Das ursprüngliche Product darf, falls Naturasphalt allein vorliegt, an Aethylalkohol fast nichts abgeben, und die Lösung in Chloroform u. s. w. keine Fluorescenz zeigen. Ist jedoch nach der Extraction mit Benzol und Schwefelkohlenstoff ein deutlicher schwarzer Rückstand geblieben, so wird auf einen Gehalt an Steinkohlenpech geprüft. Zu diesem Zweck behandelt man Proben der fraglichen Substanz getrennt mit Aethylalkohol, Methylalkohol oder Chloroform; bei Gegenwart von Steinkohlenpech färbt sich das Lösungsmittel mehr oder minder stark, und die Lösungen in den genannten drei Mitteln zeigen eine charakteristische und nicht zu übersehende Fluorescenz. — Zur Feststellung des Steinkohlenpeches kann dann weiter noch die Nachweisung des Vorhandenseins von Anthracen herangezogen werden, wobei bemerkt wird, dass diese Nachweisung deshalb nicht immer mit gleicher Schärfe gelingt, weil der Anthracengehalt des Steinkohlenpeches ein sehr schwankender und mitunter ein sehr kleiner ist, in welchem letzterem Falle, bei geringeren Zusätzen von Steinkohlenpech, derselbe also nicht mit genügender Schärfe zu erkennen ist. Immerhin dürfte aber die Nachweisung des Anthracens in diesem Falle eines der entscheidenden Momente bilden. Ist der Asphalt nicht unverfälscht, enthält er jedoch kein Steinkohlenpech, so wird nur auf das Vorhandensein von Braunkohlen-, Petrol- oder Holzpech geprüft.

V. Gruppe.

Apparate, Verschiedenes.

Elektrische Apparate.

Elektrischer, im kalten Zustande den Strom leitender Heizwiderstand für elektrische Heizvorrichtungen und elektrische Öfen zur Metallgewinnung, sowie zu anderen Zwecken von O. Frölich (D. R. P. Nr. 148457) ist dadurch gekennzeichnet, dass der Heizwiderstand zur Erlangung eines Heizkörpers von gleichförmiger Zusammensetzung und hohem Widerstande aus zusammengeschmolzenem Calciumcarbid besteht, welches zum Schutze gegen Feuchtigkeit oder andere schädliche Einwirkungen mit einer Schutzhülle umgeben ist. — Heizkörper aus geschmolzenem Calciumcarbid lassen sich im elektrischen Ofen herstellen, indem man entweder das flüssige Calciumcarbid in Formen giesst, in welche die Contactstücke für die Stromzu- und -ableitung eingebettet sind, oder indem man den Zwischenraum zwischen den Contactstücken mit Brocken von Calciumcarbid ausfüllt, feststampft und Strom einleitet, bis der Heizkörper in Folge Schmelzens des Calciumcarbids eine einzige, zusammenhängende, homogene Masse bildet, welche sodann oder auch bereits vorher mit einer Umhüllung umgeben werden kann. — Um möglichst hohe Temperaturen zu erzielen, kann der Heizkörper durch den Strom so stark erhitzt werden, dass das Calciumcarbid durchweg oder wenigstens im Inneren flüssig oder weich wird. Letzteres kann eintreten, da die Wärmeerzeugung im Inneren, die Wärmeabgabe nach aussen hin erfolgt, und daher das Innere stets wärmer ist als die äussere Oberfläche. Zu diesem Zweck muss der Heizkörper die Form einer wagrechten Tafel haben und eine Unterlage besitzen, welche dem flüssigen Calciumcarbid widersteht. — Wenn ein aus Calciumcarbid bestehender Heizkörper erkaltet ist, wird derselbe mit wasserfreiem Theer bestrichen, und so das bei gewöhnlicher Temperatur durch den Wasserdampf der Luft erfolgende Zerfallen des Heizkörpers verhindert. Beim Erhitzen des Heizkörpers brennt alsdann der Theer weg.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 149034) schmilzt man diese Carbide mit anderen Körpern zusammen, welche bei gewöhnlicher Temperatur

gar nicht leiten oder einen sehr hohen elektrischen Widerstand haben. Hierdurch wird die Leitfähigkeit des Heizkörpers noch weiter vermindert. Hierzu eignen sich namentlich kalt nicht leitende Metalloxyde, besonders Kalk, Baryt, Magnesia, Thonerde und deren Silicate, weil sie hohe Schmelzpunkte besitzen und auch in der Wärme gegen die meisten anderen Körper chemisch indifferent sind. — Die Mischungen, namentlich diejenigen mit Silicaten, zeichnen sich ausserdem noch dadurch aus, dass sie beim Erkalten weniger leicht springen, als die Carbide. Sie können im Allgemeinen in beliebigen Verhältnissen hergestellt werden, und es kann durch das Zusammenschmelzen der Mischung stets eine homogene Beschaffenheit im Inneren des Heizkörpers erreicht werden. Dagegen muss man sich hüten, zu grosse Mengen der Nichtleiter zu verwenden, da die Mischungen in der Kälte nicht mehr leiten. — Die Herstellung dieser Mischungen geschieht entweder durch Zusammenschmelzen im elektrischen Ofen, oder indem man den leitenden Körper auf einer Unterlage, die aus dem gepressten Nichtleiter besteht, schmilzt und aus der Unterlage einen Theil des Nichtleiters in dem Leiter sich auflösen lässt.

Nach dem fernerem Zusatz (D. R. P. Nr. 149035) hat sich gezeigt, dass dieselben Vortheile, namentlich das Leiten des elektrischen Stroms bei gewöhnlicher Temperatur, auch bei anderen Carbiden vorhanden sind, besonders denjenigen von Baryum, Bor, Silicium. Diese Carbide eignen sich daher ebenfalls zur Herstellung geschmolzener, elektrischer Heizkörper.

Die elektrische Heizvorrichtung von F. de Mare (D. R. P. Nr. 147059) unterscheidet sich von den bekannt gewordenen Ventilatoren mit in dem Ventilatorgehäuse untergebrachtem elektrischen Heizwiderstand dadurch, dass der zwischen den Flügelenden des Ventilators und der Gehäusewandung liegende Heizwiderstand sich an der Gehäusewandung entlang weit in das Gehäuseinnere hineinerstreckt. Hierdurch wird der Vortheil erzielt, dass die angesaugte kalte Luft auf eine lange Wegstrecke hin die Heizwiderstände bestreicht und daher stärker erhitzt wird. Die Erhitzung kann noch dadurch gesteigert werden, dass man die Ventilatorflügel selbst in bekannter Weise mit einem elektrischen Heizwiderstand versieht. Dadurch, dass das Ventilatorgehäuse nach einer Kreisevolvente geformt wird, ist es möglich, die von den Ansaugöffnungen her nach der Austrittsöffnung hin geförderte Luftmenge leichter nach und nach zu erhitzen. Da der Raum zwischen den Flügeln und den Gehäusewänden stets grösser wird, kann auch die Heizfläche grösser und grösser gemacht werden.

Wärmeregler für Thermophore mit elektrischer Heizung. Nach der Deutschen Thermophor Actiengesellschaft (D. R. P. Nr. 146222) tritt der von der Elektrizitätsquelle kommende Strom oben bei *e* (Fig. 191) durch das Quecksilberrohr *c*, geht dann über *o, p* in die Heizspirale *a* und tritt unten wieder an dem Quecksilberrohr aus. Letzteres wird von dem mit der Salzmischung gefüllten Rippenheizkörper *i* umschlossen und enthält einen von der Quecksilber-

säule getragenen Schwimmer *k*. Jene dehnt sich bei steigender Temperatur aus und hebt den Schwimmer, welcher mit seiner Stange *l* einen um den Zapfen *m* drehbaren hohlen Schwunghebel *n*, der zur Hälfte mit Wasser gefüllt ist, in die wagrechte Lage bringt. In dieser kommt die Kugel *s* des auf dem Drehzapfen *m* isolirt sitzenden Schwunghebels *n* mit dem gleichfalls um *m* drehbaren und auf dem Contactstück *p* ruhenden Contacthebel *o* in Berührung. Gleichzeitig läuft in dem hohlen Schwunghebel *n* das Wasser von der links liegenden Kugel *s* in die rechts liegende Kugel über. Da der rechte Arm des Schwunghebels *n* etwas länger ist als der linke, so wird auf der rechten Seite ein Uebergewicht geschaffen und der Schwunghebel schnell herumgeworfen. Hierdurch wird der Contacthebel *o* von dem Contactstück *p* abgehoben und die Stromleitung unterbrochen. Es findet jetzt die Abgabe der vom Salzgemisch gebundenen Wärme statt, wobei, sobald dieselbe auf etwa 50° abgekühlt ist, auch der Schwimmer *k* seinen niedrigsten Stand erreicht und den Contacthebel *o* durch den oberen, hakenförmig ausgebildeten Theil der Schwimmerstange *l* für die Ueberleitung des elektrischen Stromes wieder eingeschaltet hat, worauf die Erwärmung des Salzgemisches durch den elektrischen Strom von Neuem stattfindet. Durch das Einschalten des Contacthebels *o* ist auch der Schwunghebel *n* durch Verlegung seines Schwerpunktes nach links in seine Anfangslage gebracht worden.

Fig. 191.

Verfahren zur elektrischen Schmelzung von Materialien durch einen oder mehrere, den Schmelztiegel spiralförmig bestreichende elektrische Lichtbogen von P. Gabreau (D. R. P. Nr. 153295) ist dadurch gekennzeichnet, dass neben der Drehbewegung von Tiegel oder Lichtbogen einem von beiden statt der bekannten einmaligen Hindurchbewegung durch das Ofengehäuse eine auf- und niedergehende Bewegung innerhalb desselben ertheilt wird.

Fig. 192.

Elektrischer Ofen zum Erhitzen von Gasen. Nach A. Petersson (D. R. P. Nr. 148541) durchströmen die durch die Oeffnungen *B* und *B*₁ (Fig. 192) eintretenden Gase die vom elektrischen Strom durchflossene und hierbei erhitzte Kohlschicht *D* und verlassen

den Ofen durch die Oeffnung \dot{C} , welche zwischen den beiden Elektroden A , A^1 liegt.

Verfahren zur elektrischen Erhitzung von Tiegeln, Muffeln u. dgl. mittels kleinstückiger Widerstandsmasse. Damit nach Siemens & Halske A.-G. (D. R. P. Nr. 153100) die Wärmeentwicklung hauptsächlich in unmittelbarer Nähe des zu erhitzenden Körpers stattfindet, werden längs seiner Oberfläche geeignet geformte Körper geringeren Widerstandes in die kleinstückige Masse eingebettet.

Elektrischer Ofen mit einem spiralförmigen Heizwiderstand aus Kohle. Nach E. Ruhstrat (D. R. P. Nr. 152818) besteht der Heizwiderstand aus einer sich frei tragenden Kohlenspirale, die durch spiralförmiges Aufschneiden eines Kohlenrohres entstanden ist.

Elektrischer Schachtofen für metallurgische Zwecke. Nach C. A. Keller (D. R. P. Nr. 147582) ist der Schmelzraum wannenartig verbreitert, und die in den Ecken angeordneten Elektroden sind derart angebracht, dass sie einerseits nicht in den Ofenschacht hineinragen und so das Hinuntergleiten der im Schacht vorgewärmten Beschickung behindern, und andererseits von aussen leicht verstellt und ausgewechselt werden können.

Verfahren zum Brennen von Körpern aus Kohle mit Hilfe des elektrischen Stromes von C. M. Hall (D. R. P. Nr. 153738) ist dadurch gekennzeichnet, dass die aus der Kohlenmasse geformten Körper unmittelbar, ohne Zwischenschaltung einer Isolierschicht, um einen einen elektrischen Widerstand bietenden Kern angeordnet, aber gegen ihre sonstige Umgebung und ihre Auflage so isolirt werden, dass ein durch den Widerstand geleiteter Strom im Wesentlichen nur diesen durchläuft und eine gleichmässige Erhitzung der Kohlenkörper nur durch unmittelbare Wärmeabgabe des Kernes stattfindet. Nach der Ausführung der Fig. 193 und 194 stellt 2 den leitenden Kern aus gekörnter Kohle dar, während das Brenngut 3 zu beiden Seiten

Fig. 193.

Fig. 194.



neben dem Kern aufgeschichtet ist und wobei die Enden der zu brennenden Körper so gegen den Kern stossen, dass sie der Länge nach allmählich erhitzt werden. Die zu brennenden Körper, bez. die einzelnen Gruppen derselben, sind gegeneinander durch die senkrechten und wagrechten Schichten 4 aus isolirendem Material, wie Thonerde, Magnesia, Kalk o. dgl., getrennt. Der Kern 2 ist zur Zuführung des Stromes mit Ansatzstutzen 5 aus Kohle versehen. Der äussere Ofenmantel 6 wird

aus Mauerwerk gebildet, wobei zwischen diesem und dem Brenngut noch eine Schicht eines die Wärmeableitung nach aussen verhindernden Materials vorgesehen ist. — Wird der Strom in den Kern geleitet, so theilt sich die auftretende Wärme unmittelbar dem Brennpunkt mit, welches bis zu jener Temperatur erhitzt wird, wie sie für den besonderen Zweck der Verwendung der Kohlenkörper erforderlich ist. So werden beispielsweise Elektroden, welche zur elektrolytischen Darstellung von Aluminium dienen sollen, auf eine Temperatur erhitzt, die etwas unter dem Schmelzpunkt der Thonerde liegt, also ungefähr 1700 bis 2200° beträgt. — In einem Falle wurde ein Kern aus granulirtem Koks verwendet, welcher oben vier Graphitkohlen von 25 q^c Querschnitt als Polende besass. Der Kern hatte eine Länge von 1,42 m zwischen den Polen und einen Querschnitt von 20 × 112 cm. Der Brennofen war auf einer Sohle von Kohle aufgebaut, welche das andere Polende bildete. Die zu brennenden Kohlenkörper hatten eine Länge von 35,5 cm und einen Querschnitt von 70 mm im Quadrat, welche Kohlenkörper um den Kern 2 angeordnet waren, jedoch mit der Abweichung, dass nur eine einzige Reihe von Kohlen 3 auf jeder Seite des Kernes vorhanden war. Zur Erhitzung wurde Wechselstrom benutzt, der 25 Polwechsel in der Secunde, sowie zu Beginn der Einleitung 40 Volt Spannung hatte, einer Kraftleistung von 150 Pf. entsprach und gegen das Ende des Brandes auf 52 Volt Spannung mit gegen 300 Pf. gesteigert wurde. Der Strom wurde 12 Stunden lang mit einem Kraftbedarf von 150 Pf. unterhalten und dann erst allmählich eine höhere Kraftleistung bis zu 300 Pf. zur Anwendung gebracht. Diese allmähliche Steigerung wurde absichtlich vorgenommen, um eine allmählich fortschreitende Erhitzung der Kohlen zu erzielen. Die ganze Brennzeit dauerte 24 Stunden, worauf der Strom abgestellt und der Ofen der Abkühlung überlassen wurde; der derartig geleitete Brennprocess lieferte ein ganz vorzügliches Product. — Die zu wählende Grösse des Kernes hängt zum Theil von der Leitungsfähigkeit desselben ab, die je nach der Art und der Körnung der verwendeten Kohle verschieden ist. — Die gegenseitige Isolirung aller Kohlenkörper untereinander ist nicht durchaus und in allen Fällen erforderlich, nur müssen dieselben gegen ihre Umgegend und Auflage derartig isolirt sein, dass der Strom seinen Weg der Hauptsache nach nur durch den Kern und nicht durch die Kohlenkörper nehmen kann. — In den Fig. 195 und 196 (S. 500) ist ein Brennofen dargestellt, in welchem je ein Stapel von Kohlenkörpern 7 an den äusseren Seiten der Stapel 3 innerhalb des Ofenmauerwerkes 6 angeordnet ist. Diese äusseren Stapel nehmen diejenige Wärme auf, die sonst durch Strahlung verloren gehen würde, besonders während jener Zeit, wo der Ofen der Abkühlung überlassen wird; auf diese Weise werden die Kohlen vorgebrannt und ein beträchtlicher Theil der flüchtigen Bestandtheile der Kohle entfernt, so dass diese Kohlen, bei der nächsten Beschickung unmittelbar um den Kern aufgeschichtet, eine viel geringere Zeit zum Fertigbrennen erfordern. Da die die äusseren Stapel bildenden Kohlenkörper den Strom nur schlecht

leiten, so bedarf es bei denselben keiner so sorgfältigen Isolirung wie bei den an den Kern anliegenden Kohlen. — Anstatt die Isolirung durch

Fig. 195.

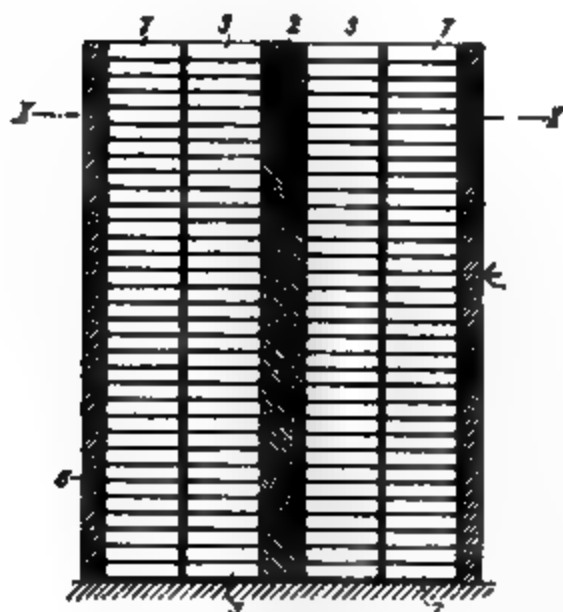


Fig. 196.

pulverförmiges Material zu bewirken, können auch dünne Platten aus einem Gemisch von Thonerde oder Kalk mit Kohle benutzt werden, welche in geeigneten Zwischenräumen zwischen den zu

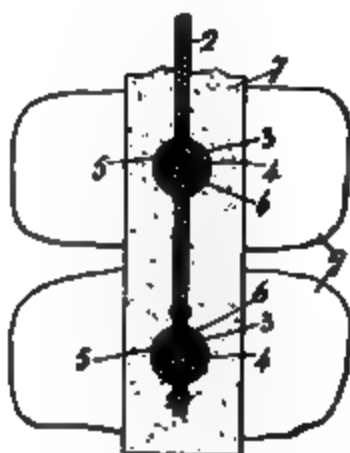
isolirenden Gegenständen eingesetzt werden, oder das Isolirmaterial kann auch als plastische Masse verwendet werden, mit welcher man die Kohlenkörper beim Einbringen in den Ofen umgibt.

Zusammengesetzte Kohlenelektrode für elektrolytische Zwecke der General Electrolytic Parent Comp. (D. R. P. Nr. 154 653). In die Ausbiegungen 3 (Fig. 197 bis 199) werden die Kohlestäbe 4 von geeignetem elektrischen Leistungsvermögen eingesetzt, die aber die Ausbiegungen 3 nicht vollständig ausfüllen, sondern mechanisch und elektrisch mit Leitern 2 durch zwischen die

Fig. 197.

Fig. 198.

Fig. 199.



Wandung der Ausbiegungen 3 an den Leitern 2 und die Kohlestäbe 4 eingegossenes Blei oder ein anderes leicht schmelzbares Metall 5 verbunden sind. Die grosse Berührungsfläche des Bleies mit den Kohlestäben 4 ermöglicht den Durchgang elektrischer Ströme mit nur wenig

Widerstand und einen sicheren Halt der Kohlestäbe am Leiter 2. Zur Vergrößerung der elektrischen Berührung zwischen den Kohlestäben und dem Leiter kann man die Kohlestäbe 4 durchbohren oder mit Aussparungen 6 versehen, die ganz oder nur theilweise durch den Kohlestab 4 hindurchgehen, so dass das geschmolzene Blei o. dgl. in die Bohrungen der Aussparungen einströmen kann; bei diesem Eingiessen muss natürlich die Luft entweichen können. Der Leiter 2 und die Bleilage 5 werden mit einer undurchdringlichen Isolirmasse, wie Theer, Pech, Paraffinwachs, mit Oel imprägnirten Asbest u. dgl., überzogen, um eine Diffusion des Elektrolyten zu dem Metall und ein Zerfressen des letzteren zu verhüten. Genannte Theile werden dann noch mit Portland- oder einem ähnlichen Cement oder mit einer Isolirmasse 7 umhüllt. Ein Theil der Kohlestäbe 4 wird ebenfalls mit Cement bedeckt, und die über die Cementverkleidung vorstehenden Enden dieser Stäbe 4 sind in die Einschnitte 8 in den Kohleblöcken 9 (Anoden) stramm passend eingesetzt. Die Enden der Kohlestäbe 4 können cylindrisch, kegelförmig oder von anderer geeigneter Form sein, nur müssen sie gut und dicht in die Löcher 8 einspannen, um eine gute elektrische Berührung herzustellen und den Zutritt des Elektrolyten zu vermeiden, da sonst eine schnelle Abnutzung der Kohlestäbe hervorgerufen wird. Die Kohleblöcke 9 erhalten dabei auch eine feste Lagerung, können aber nach ihrer Abnutzung schnell weggenommen werden. Die Kohlestäbe werden an ihren aus den Blöcken 9 hervorragenden Enden mit Cement oder einer anderen Isolirmasse 10 überdeckt, um an diesen Stellen eine Abnutzung zu vermeiden. Es können auch auf den Enden der Kohlestäbe 4 Gewinde angeschnitten und auf das Gewinde Muttern 11 aus Kohle aufgeschraubt werden, welche sowohl die Abnutzung der Enden der Kohlestäbe verhüten als die Blöcke 9 fest mit den Kohlestäben verbinden. Bei dicken Kohleanoden brauchen die Enden der Kohlestäbe 4 nicht vollständig durch die Blöcke hindurchzugehen, wie dies beispielsweise dargestellt ist; die Kohleblöcke 9 schützen dann die Enden der Kohlestäbe 4 selbst, die ausserdem durch aufgeschobene Muffen 13 aus Isolirmasse (Gummi oder mit Oel getränkter Asbest) geschützt werden können, welche vom Elektrolyten nicht angegriffen werden.

Herstellung von Isolirmassen für elektrische Zwecke. Nach Siemens & Halske A.-G. (D. R. P. Nr. 147 688) werden fettsaure Salze gesättigter Fettsäuren, z. B. stearin-, palmitinsäure Salze, in reinem Zustande oder in Mischung mit anderen Stoffen, die jedoch keine ungesättigten Fettsäuren sind oder enthalten, entweder allein oder gemischt mit Kautschuk, Guttapercha u. s. w. vulcanisirt.

Verfahren zur Behandlung von Erzen, Metallen u. dgl. im elektrischen Ofen von W. v. Seemen (D. R. P. Nr. 150 262) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Beschickung gleichzeitig von Wechsel- und Gleichstrom durchflossen wird, zu dem Zweck, die Heizwirkung grösstentheils durch Wechselstrom hervorzubringen, während

die elektrolytische Behandlung der Beschickung in bekannter Weise durch den Gleichstrom bewirkt wird.

Vorrichtung zur Elektrolyse mit einer zwischen Kathoden- und Anodenzelle eingeschalteten Mittelzelle. Nach H. Cuénod (D. R. P. Nr. 146 101) werden die porösen Wandungen der Mittelzelle aus durchbrochenen auf einander gelegten Scheiben aus Asbest oder ähnlichen Stoffen gebildet, welche je eine centrale ziemlich grosse Bohrung und eine Anzahl kleinerer peripherischer Bohrungen aufweisen. Aus dem ersteren setzt sich die eine Elektrodenzelle zusammen, aus den letzteren die Mittelzelle. Die gegenpolige Elektrodenzelle wird aus dem Ringraum zwischen dem Gefässmantel und der äusseren Wand der Asbestzellen gebildet.

Filtriren, Verdampfen, Destilliren.

Filtrirbehälter. Nach A. Müller (D. R. P. Nr. 147 082) ist die aus losem Filterstoff bestehende Filterschicht in dem Filtrirbehälter unter Belassung eines möglichst grossen filterfreien Raumes unterhalb der Filterschicht so angeordnet, dass sie nach vorhergehender Entleerung des Filtrirbehälters von oben nach unten von der Waschflüssigkeit gleichmässig durchströmt werden kann, wobei die unter der Filterschicht befindliche Luft gezwungen wird, nach oben durch das Filtergut zu entweichen, wodurch die dem letzteren anhaftenden Schlammtheilchen abgelöst und von der nach unten strömenden Waschflüssigkeit fortgerissen werden.

Filter mit Reinigungsvorrichtung der Maschinenfabrik Grevenbroich (D. R. P. Nr. 148 047). Die Reinigungsvorrichtung besitzt zwecks periodischer Reinigung des Filtermaterials in dem Filtergehäuse drehbare, hohle, zur Wasserzuführung eingerichtete Arme, die von einem wagrechten Wasserzuführungsrohre nach unten rechenartig abstehen und zu beiden Seiten der Mittelachse gegeneinander versetzt angeordnet sind. Sie sind innerhalb der Filterschicht mit Durchlochungen in der Drehrichtung des Rührwerks versehen, so dass das durch sie eingeführte Wasser die Abspülung der Schmutztheilchen vom Filtermaterial bei Drehung des Rechens in der Ausflussrichtung des Wassers bewirkt, während die Abführung dieser abgelösten Schmutztheile durch den im Gegenstrom zur Filtrirrichtung hindurchgeleiteten Wasserstrom vorgenommen wird.

Reinigungsvorrichtung für Sandfilter u. dgl. der Maschinenbau-Actiengesellschaft vorm. Breitfeld, Danck & Cp. (D. R. P. Nr. 147 227).

Filter. Nach B. Laporte (D. R. P. Nr. 149 191) sind die Zufluss-, Abfluss- und Spülkanäle für sämtliche Kammern in einem gemeinschaftlichen Rohr angeordnet, dessen Abtheilungen durch einen in jeder Filterkammer angeordneten Rundschieber o. dgl. derart mit den Kammern in Verbindung gebracht werden können, dass jede einzelne Kammer

während des Betriebes ausgeschaltet und das darin befindliche Filtermaterial in doppelter Richtung gewaschen werden kann, ohne den Betrieb der anderen Filterkammern unterbrechen zu müssen.

Filter. Nach G. M. Kneuper (D. R. P. Nr. 151 643) ist in einem aus Filterstoff angefertigten Behälter für die zu filtrierende Flüssigkeit ein ausdehnbarer Beutel angeordnet, durch dessen Aufblähen mittels inneren Druckes in an sich bekannter Weise Flüssigkeit aus dem Behälter verdrängt wird, zu dem Zwecke, neben gleichmässiger Ausnutzung der Filterfläche die vollständige Filtration der gesammten, im Behälter und im Filterstoff enthaltenen Flüssigkeit unter beliebigem, von den jeweiligen Verhältnissen abhängenden Druck zu ermöglichen.

Filter mit Vorreinigung von A. W. Sauerbrey (D. R. P. Nr. 152 017). — **Flächenfilter mit Filtertaschen** von E. Simoneton (D. R. P. Nr. 146 846). — **Filterelement mit gepresstem Filterstoff** von K. Kiefer (D. R. P. Nr. 151 722).

Extractionscentrifuge von R. W. Strehlenert (D. R. P. Nr. 150 158). Die aus der Trommel austretende Flüssigkeit wird in Folge der Centrifugalkraft gegen die Wandung eines äusseren feststehenden Behälters geschleudert und an dem Deckel entlang nach innen in die Trommel zurückbefördert.

Verfahren zum Abführen von Dämpfen aus Centrifugen. Nach Gebr. Heine (D. R. P. Nr. 153 035) werden die mit der Lauftrommel kreisenden Dämpfe zwecks Ausscheidung der von ihnen mitgerissenen Flüssigkeitstheilchen möglichst tangential in einen solchen Scheideraum geführt, welcher ihnen ein Durchlaufen im Drehsinne der Trommel gestattet.

Selbstthätig nach unten sich entleerende Schleudermaschinen von V. Lapp (D. R. P. Nr. 148 388).

Centrifugalapparat zur Reinigung von Luft bez. Gasen, bestehend aus zwei concentrischen, frei rotirenden Trommeln. Nach F. Windhausen (D. R. P. Nr. 154 541) wird die Rotation der äusseren Trommel bewirkt durch den in schneller Rotation befindlichen Luft- bez. Gasstrom, indem der letztere die äussere frei bewegliche, den Flüssigkeitsring haltende Trommel durch Reibung mitnimmt. Hierdurch wird erreicht, dass die Geschwindigkeit der lediglich durch Reibung an dem schnell rotirenden Luft- bez. Gasstrom mitgerissenen äusseren Trommel bez. Flüssigkeitsschicht gering ist. Ferner werden die Apparate in Folge des Fortfallens des Aussenantriebes der äusseren Trommel einfacher, und endlich sind die Reibungsverluste in den Lagern der frei beweglichen äusseren Trommel gering.

Verfahren zum Kühlen und Entstäuben der Gichtgase mittels durch Injectoren zerstäubten Wassers. Nach Actien-Gesellschaft Schalker Gruben- und Hütten-Verein (D. R. P. Nr. 148 450) werden die Injectoren statt mit Dampf mit gepressten gereinigten Gichtgasen oder anderen sauerstofffreien Gasen betrieben.

Zum Reinigen von Gasen empfiehlt J. Bernheimer (D. R. P. Nr. 153475) die Rectificationssäule nach Pat. 140824 mit Wasserberieselung.

Vorrichtung zur Reinigung und Abkühlung von Gichtgasen durch Waschen. Nach Metz & Cp. (D. R. P. Nr. 155245) sind zwischen den rotirenden Siebscheiben des Apparates oder einem Theil derselben Kühlorgane angeordnet, um die Kühlwirkung der mit Waschwasser berieselten Siebscheiben zu unterstützen und die Aufnahme einer grösseren Menge Wasserdampfes durch die Gase zu verhindern.

Zur Reinigung und Trocknung von heissen Gasen werden dieselben nach E. Theisen (D. R. P. Nr. 147942) zunächst durch Centrifugirung unter Benutzung der gleichen im Kreislauf sich bewegenden erhitzten Waschflüssigkeitsmenge und unter Verdampfung derselben im Centrifugalapparat gereinigt, während die Niederschlagung der gebildeten Dämpfe zur Trocknung des Gases nach dem Verlassen des Centrifugalapparates in getrennten Kühleinrichtungen erfolgt.

Gasreinigungsschleuder. Nach J. Saltar (D. R. P. Nr. 149726) ist die Centrifugenwand mit Schutzflächen versehen, welche das Wasser vor seiner Ausbreitung am inneren Centrifugenumfang vom zugeführten Gas trennen.

Centrifuge mit mehreren übereinander angeordneten Scheideräumen. Nach H. Rahrbach und W. Goergen (D. R. P. Nr. 154351 u. 154352) werden die Scheideräume als geschlossene conische Kammern durch Aufeinanderschieben oder Ineinanderschrauben von je zwei mit Rändern versehenen Zwischenwänden auf einer axialen Büchse gebildet. Die Innenwände sind mit Furchen versehen. Hierdurch können die einzelnen Scheideräume jeweilig in radialer Richtung vergrössert werden, um dadurch die Schichtenstärke der zu klärenden Flüssigkeit zu verringern.

Die Schlammentrifuge von P. Nilsson (D. R. P. Nr. 155730) ist gekennzeichnet durch die Anordnung von Abflussöffnungen für den Schlamm im Boden der Centrifuge an den inneren Enden von Gehäusen, welche nahe dem Umfang der Centrifuge offen und sonst überall geschlossen sind. Ferner sind Förderschnecken in jedem dieser Gehäuse angeordnet, welche durch ihre Drehung den am Umfang der Centrifuge abgelagerten Schlamm zu den Abflussöffnungen führen.

Lösevorrichtung für Salze im Gegenstrom mit Förderung des Lösegutes in zwei oder mehreren nebeneinander liegenden, an einem Ende mit zwei seitlichen, erweiterten Räumen versehenen Schneckenröhrn. Nach R. Sauerbrey (D. R. P. Nr. 155729) werden aus dem einen an den ersten Trog *b* (Fig. 200 u. 201) sich anschliessenden Raume *d*, wo die gesättigte Lösung abfliesst, die von der abfliessenden Lauge mitgerissenen und die etwa durch beginnende Auskrystallisation sich niederschlagenden Salztheile durch ein Schöpfwerk *s* der Zuflussrinne *m* für frische Flüssigkeit und damit dem anderen an den zweiten

bez. letzten Trog *a* sich anschliessenden Raume *c* behufs Auslaugung zugeführt, während die aus dem Lösetroge *a* in diesen Raum *c* trans-

Fig. 200.



portirten Salzrückstände in an sich bekannter Weise mittels eines weiteren Schöpfwerkes *r* in die Abfalllutte *k* geworfen werden.

Fig. 201.

Mit erhitzter Luft oder Feuerluft betriebener Trockner, insbesondere für Salze. Nach R. Sauerbrey (D. R. P. Nr. 155 202) gleitet das Trockengut in bekannter Weise in dünner Schicht auf zickzackförmigem oder schrägem Wege abwärts, und die Heizluft wird in bekannter Weise über und durch das fallende Gut geleitet (Fig. 202).



Fig. 202.

Verfahren zum Trocknen von Schlamm-massen jeder Art. Nach H. Hirzel (D. R. P. Nr. 151 329) werden den Schlamm-massen Hilfsflüssigkeiten zugemischt, welche unter 100° abdestilliren und mit Wasser nicht mischbar sind.

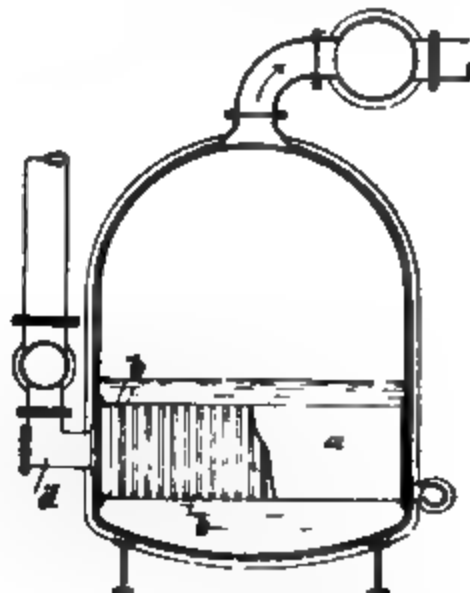
Trocknung und Destillation von festen Körpern. Nach L. Zechmeister (D. R. P. Nr. 149 867) erfolgt die durch indirecte Heizung bewirkte Abtreibung der flüchtigen Producte während der Dauer der Erhitzung der gefüllten Kammern, Retorten oder sonstiger Apparate bei einem durch ein Druckregulirventil oder einen Siphon oder eine ähnliche

Vorrichtung geregelten Ueberdruck, welcher im Wesentlichen durch die flüchtigen Producte selbst erzeugt wird.

Verdampfapparat. Nach W. Greiner (D. R. P. Nr. 146 362) sind in den Hohlraum des Gehäuses an Stelle einer Heizkammer oder eines Röhrenbündels eine Anzahl einzelner kleinerer Kammern *a* (Fig. 203 u. 204) eingebaut, die in bekannter Weise mit Heizrohren *b* durchzogen sind. Diese Heizkammern erstrecken sich brückenartig von

Fig. 203.

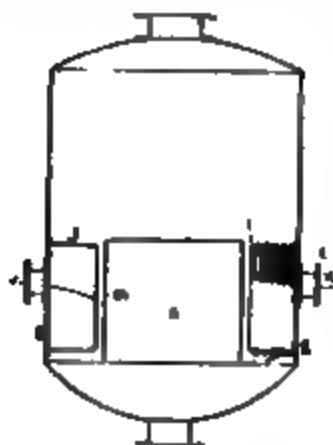
Fig. 204.



der einen Längswand zur anderen und lassen zwischen sich jedesmal einen Spalt *c* frei, in welchem die in den Rohren *b* dampfdurchsetzt in die Höhe getriebene Flüssigkeit dampfbefreit nach unten sinkt, um das Spiel von Neuem zu beginnen. So entsteht ein Umlauf der Flüssigkeit, der den Wechsel der Flüssigkeitstheile an den Heizflächen in hervorragender Weise fördert und also die Wärmeaufnahme in der Flüssigkeit ganz erheblich steigert. Diese Art der Heizkammer ermöglicht ferner, das Gehäuse so zu theilen, dass jeder Theil ein eigenes Stück der Heizkammer erhält. So entstehen Constructionselemente *f* für Verdampfapparate, die aus je einem Theile des Gehäuses und je einer Heiz-

kammer *a* bestehen und in mehrfacher Zusammensetzung und mit Giebelplatten *e* versehen einen in sich geschlossenen Apparat bilden.

Fig. 205.



Verdampfeinrichtung für krystallbildende Flüssigkeiten. Nach E. v. Seemen (D. R. P. Nr. 151 716) ist in dem Verdampfgefäß ein durch oben und unten offene Wände abgegrenzter Raum *z* (Fig. 205) vorhanden, dessen Querschnitt grösser ist als der Gesamtquerschnitt desjenigen Theiles der Heizräume, in welchem die Flüssigkeit steigt, zum Zweck, die sich in dem Raume *z* ausscheidenden Krystalle vor der im

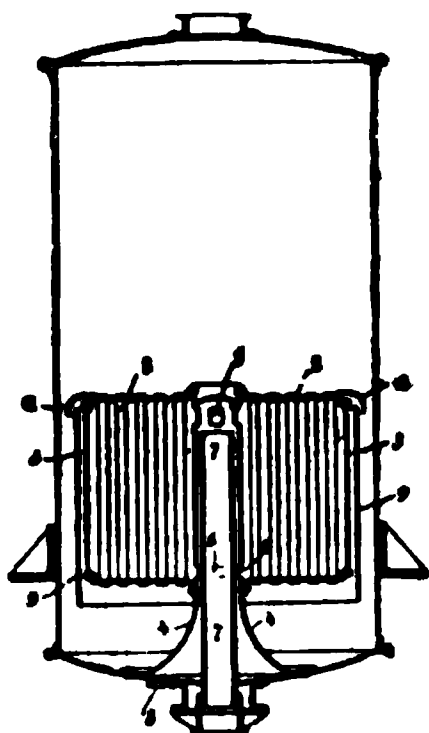
unmittelbaren Bereich der Heizkörper herrschenden lebhaften Strömung zu schützen.

Vacuumverdampfapparat. Nach M. Ekenberg (D. R. P. Nr. 148 204) ist an Stelle der besonderen Wärmeelemente ein in einer oder mehreren Windungen geleitetes, sich an die Wandung des Cylinders dicht anlegendes und sich mit ihm drehendes Rohr angebracht, durch welches das wärmegebende Medium geleitet wird.

Verfahren, das Schäumen in Vacuumapparaten einzutrocknender Flüssigkeiten zu verhindern. Nach E. Passburg (D. R. P. Nr. 154 497) wird die am Boden des Vacuumtrockenapparates befindliche, durch Eintauchen der Heiztrommel erhitzte und in Folge des Vacuums leicht ins Sieden und Schäumen gerathene Flüssigkeit einer Kühlung unterworfen.

Stehender Verdampfer mit von lothrechten Siederohren durchzogener Heizkammer, welche von einem rohrförmig in den Apparat hineinragenden, oben geschlossenen, die Zu- und Ableitung des Heizmittels vermittelnden Fuss getragen wird. Nach Maschinenbauanstalt Humboldt (D. R. P. Nr. 154 552) besitzt der rohrförmige, bis an die Decke der Heizkammer hinaufreichende Fuss 4 (Fig. 206), in welchen ein oben offenes Zuleitungsrohr 7 für das Heizmittel aufsteigt, oben und unten in der Heizkammer seitliche Oeffnungen 5 bez. 6, von denen die oberen die Einführung des Heizmittels und die unteren die Ableitung der Condensproducte am Boden der Kammer vermitteln, zum Zwecke, eine möglichst gleichmässige Vertheilung des Heizmittels in der Heizkammer und eine gleichmässige Ableitung des Condensats zu erzielen.

Fig. 206.



Zur Beseitigung von Steinansatz in Verdampfapparaten werden diese nach E. Möller (D. R. P. Nr. 149 433) mit einer Lösung von saurem Natriumsulfat mit oder ohne gleichzeitigen Zusatz von Salzsäure ausgekocht.

Verdampfer mit Schöpfwerk. Nach F. J. Bergmann (D. R. P. Nr. 146 903) besteht der Apparat aus dem Behälter *a* (Fig. 207 S. 508), dessen Boden *b* doppelwandig ausgebildet ist und zur Beheizung des Apparates mittels Dampfes dient. Der Dampf tritt bei *c* in den Doppelmantel ein und das Condenswasser wird bei *d* abgelassen. Auf der in der Achse des Apparates drehbar angeordneten Welle *f* sitzen Längsrührflügel *g* sternförmig auf, die durch dreieckige Platten *h* gegenseitig verstrebt sind. Die Verbindung dieser Verstreibungsplatten *h* mit den Rührflügeln geschieht durch Verniethen der an den beiden Seitenkanten der Platten vorgesehenen Flantschen mit den Rührflügeln *g*. An ihrer oberen Kante sind nun die auf der Welle *f* und unter sich befestigten Rührflügel *g* mit schmalen, rechtwinkeligen Umbiegungen versehen, zum

Zwecke, bei Drehung der Flügelwelle stets eine nur kleine Menge Flüssigkeit hochzuheben. Die zu verdampfende Flüssigkeit wird bei *l* in

Fig. 207.

den Apparat aufgegeben. Bei Drehung der Welle schöpfen die Flügel *g* eine stets nur geringe Menge Flüssigkeit, heben dieselbe hoch, lassen sie auf den Wänden der durch die Flügel und die Verstreibungsplatten gebildeten Fächer abwechselnd herabfliessen, so dass die Flüssigkeitsschicht sich dünn ausbreitet, in Folge dessen eine lebhaftere Verdampfung der heissen Flüssigkeit stattfindet. Bei dem auf der Zeichnung dargestellten Beispiele erfolgt der Antrieb der Fächertrommel mittels Riemscheibe.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 146 904) sind zur Erhöhung der Einwirkung des Wärmemittels auf die zu verdampfende Flüssigkeit sowohl die drehbare Welle *f* als auch die auf letztere

aufgesetzten Flügel *l* hohl ausgebildet und stehen unter sich in Verbindung, so dass in die hohle Welle eingeleiteter Dampf sich durch Oeffnungen *i* in die hohlen Flügel *l* vertheilt.

Vacuum-Eindampfapparat, insbesondere für sich leicht verändernde Flüssigkeiten, von H. Deininger und H. André (D. R. P. Nr. 147 777), sind die Becken des Verdampfers in einem Cylinder eingebaut, so dass die einzelnen Becken an der Peripherie durch mehrere Stützen *r r'* (Fig. 208) gehalten werden. Unter dem dem Boden des Concentrationsgefässes am nächsten gelegenen Becken befindet sich das Kranzrohr *q*, welches nach innen und aussen mit flachem Bogen vorsteht und an der nach innen liegenden Seite mit Austrittsoeffnungen für den Dampf versehen ist. Der obere Theil des Cylinders ist durch den Boden *s* von dem unteren Theil des Concentrationsgefässes vollständig abgeschlossen. Damit der Dampf gezwungenermassen an jeden einzelnen Beckenboden herantritt, sind zwischen je zwei Becken im mittleren Theile mit Löchern versehene Bleche *x* angebracht. Tritt der durch das Kranzrohr geleitete Dampf in den Cylinder ein, so wird er, je höher er steigt, durch die innerhalb der Becken herunterrieselnde Flüssigkeit abgekühlt. Das von den Blechen abfliessende Condenswasser sammelt sich am Boden des Cylinders und läuft durch das Rohr *l* ab. — Es ist selbstverständlich, dass die Flüssigkeit in dem Verdampfer nur einmal mit den Becken in directe Berührung kommt, und zwar nachdem sie von dem Zwischenboden abgelaufen ist und sich über dem unteren Beckenboden bewegt. Die Erwärmung des Zwischenbodens, der Prellplatte, erfolgt jedoch theilweise durch die strahlende Wärme des oberen Beckenbodens, der von dem Zwischenboden nur etwa 2 cm ent-

fernt ist, hauptsächlich aber durch die Dämpfe, welche sich aus der auf den unteren Beckenböden bewegenden Flüssigkeit entwickeln, sowie mittels jener durch die Stützen d^2 abgesogenen Dämpfe. Es wird also

Fig. 208.

die Flüssigkeit nur einmal mit dem durch den Heizdampf direct erwärmten Körper unmittelbar in Berührung gebracht, und zwar während sie über den unteren Beckenboden rieselt. Die Erwärmung der gesamten sich innerhalb bewegenden Flüssigkeit wird aber dennoch sowohl von oben wie unten geschehen. Hieraus resultirt eine innere Beheizung der über die Prellplatte rieselnden Flüssigkeit. — Die einzelnen Becken stehen durch Rohre in Verbindung und besitzen in der Mitte eine Scheidewand, die Prellplatte, welche so befestigt ist, dass zwischen dem äusseren Rande derselben und der Beckenwandung nur ein schmaler Raum übrig bleibt, so dass die eintretenden Dämpfe, wie dies bei der Spiritusfabrikation u. s. w. geschieht, nicht sofort durch die entgegengesetzten Oeffnungen austreten können, sondern genöthigt sind, um die Scheidewand herumzugehen. Jene Prellplatten d^1 sind mit Stützen versehen, die durch die Verbindungsrohre der Becken hindurch bis dicht unter die Prellplatte des nächst höher gelegenen Beckens geführt werden.

Diese Vorrichtung hat den Zweck, dass der Dampf, der sich aus der unterhalb der Prellplatte d^1 , also auf dem Beckenboden rieselnden Flüssigkeit entwickelt, durch die Stutzen d^2 aus diesem Beckenabtheil mittels der Saugwirkung eines Dampfstrahlapparates bez. mittels einer Luftpumpe nach oben abgesaugt und dann durch das Rohr e nach dem Vorwärmer abgeleitet wird, ohne dass der Dampf mit der Flüssigkeit in directe Berührung kommt. Ferner wird erreicht, dass der Dampf während des Uebertritts von dem einen zum anderen Becken die von oben herabströmende Flüssigkeit nicht wiederholt durchbricht, was eine Hemmung des Flüssigkeitslaufes verursachen würde. Auch wird durch die Höhe der Stutzen gleichzeitig verhindert, dass die Flüssigkeit in sie hineindringen und direct nach unten bis in die Sammelgefässe ablaufen kann. Aus demselben Grunde sind bei der Ableitung des Brüden aus den Sammelgefässen die Rohre n bez. n^1 durch ein verlängertes T-Rohr verbunden, das ebenfalls bis dicht unter die erste Beckenprellplatte reicht; dabei wird das T-Rohr von dem erweiterten Rohr g , welches den Ablauf der Flüssigkeit aus dem Verdampfer nach den Sammelgefässen vermittelt, umschlossen. Hierdurch ist dem Dampfe wie der Flüssigkeit eine ungehemmte Bewegung gesichert. Die einem Vorwärmer entströmende Flüssigkeit tritt zunächst durch das Rohr c in den Raum f , breitet sich auf der tellerartig vertieften Mitte des Vertheilungsbleches y gleichmässig aus und rieselt darauf über den Boden s des Dampf-raumes f^3 nach dem obersten Becken herab. Die Ausbreitung der Flüssigkeit erfolgt demnach in sehr dünnen Schichten und letztere bewegt sich gleichzeitig in einer dem äusseren Dampfstrom entgegengesetzten Richtung über eine grössere erwärmte Fläche. Die Flüssigkeit durchzieht die mit Prellplatten d^1 und daran befestigten Rohrstutzen d^2 versehenen Becken d von oben nach unten, während dagegen der Injectordampf sich ausserhalb der Becken durch die durchlochten Bleche x von unten nach oben bewegt. Der aus der Flüssigkeit selbst sich entwickelnde Dampf wird, wenn dieselbe sich unterhalb der Prellplatten d^1 , also direct auf dem Beckenboden bewegt, durch die Stutzen d^2 aus jedem Beckenabtheil direct nach oben abgesogen und aus dem Raum f durch das Rohr e nach dem Vorwärmer geführt. Der aus der über den Prellplatten d^1 laufenden Flüssigkeit entwickelte Dampf strömt der Flüssigkeit entgegen und vereinigt sich unterhalb der nächstfolgenden Zwischenboden-Prellplatte mit dem vorerwähnten Dampf. Die concentrirte Flüssigkeit läuft durch das Ablaufrohr g nach den Sammelkörpern. — Die Sammelkörper werden durch den mittels Rohr k bez. k^1 geleiteten Abdampf, welcher aus dem Raum f^1 des Concentrators kommt, sowie durch das aus dem Concentrator durch Rohr l abgeführte Condenswasser erwärmt. Die in den Sammelgefässen noch entwickelten Dämpfe werden durch das Abzugsrohr n bez. n^1 sowie durch die Rohrstutzen d^2 durch den Verdampfer hindurch abgesogen.

Der doppelwandige Rotationskörper für Eindampfapparate von M. Ekenberg (D. R. P. Nr. 153508) ist gekennzeichnet

durch einwärts gewölbte, eventuell gewellte Böden 4, 5 (Fig. 209) und durch eine in der Höhlung der Wandung angeordnete, an den Kanten durchbrochene Scheidewand 7, welche das aus der hohlen Welle in die Trommel strömende Wärmemittel zwingt, die ganze innere Fläche der Trommel zu bestreichen.

Fig. 209.

Fractionierte Destillation mit Rückführung des im Dephlegmator condensirten Products. Nach A. Kunow (D. R. P. Nr. 147 734) wird die Begegnungsstelle zwischen dem Condensat und den durch den Blasen-aufsatz ziehenden Dämpfen in der Art verändert, dass, je niedriger der Siedepunkt der zu gewinnenden Fraction, desto höher die Einführungsstelle des Condensats in den Blasen-aufsatz gelegt wird. In Folge dessen werden die verschiedenen Fractionen nacheinander ohne grundsätzliche Aenderung der Wärmezufuhr zu der Blase und zu der die Condensation bewirkenden Flüssigkeit des Dephlegmators gewonnen.

Selbstthätige Abstellvorrichtung für die Heizung von Destillirapparaten. Nach P. Pfeleiderer (D. R. P. Nr. 145 792) dient als Heizquelle für Destillirapparate jetzt meist die Gasheizung. Um nun die Zuleitung selbstthätig absperrn zu können, sobald im Destillator eine bestimmte Temperatur überschritten ist, wird in den letzteren ein mit Wasser gefülltes Burdonrohr eingesetzt. Dieses liegt mit seinem freien und gekrümmten Ende an einem Anschlag einer auf einem Kükten der Gasleitung angeordneten, mit einer Spiralfeder versehenen Scheibe und tritt, wenn die Temperatur im Destillator eine bestimmte Höhe überschreitet, von dem Anschlage zurück. Hierauf dreht sich die auf dem Kükten angeordnete Scheibe unter der Wirkung der Feder und stellt die Heizquelle ab.

Fig. 210.

Apparat zur ununterbrochenen Concentration und Destillation von Wachs, Locoge & Cp. (D. R. P. Nr. 144 287) besteht aus zwei senkrechten, in die erhitzte, der Concentration oder Destillation zu unterwerfende Flüssigkeit eintauchenden Rohren *a*, *b* (Fig. 210), von denen das eine für den Aufstieg der Flüssigkeit bestimmte (*a*) mit einem Lufthahn *r* ausgestattet

ist und mit dem Obertheil eines Vacuumbehälters *c*, das andere als Fallrohr *b* dienende dagegen mit dem unteren Theil des Behälters in Verbindung steht. Angenommen, der Bottich *d* sei mit der zu behandelnden Flüssigkeit gefüllt und werde durch ein Oelbad o. dgl. erwärmt und die Luftpumpe stelle eine gewisse Luftleere in *c* her, dann steigt die Flüssigkeit in dem aufsteigenden Rohre *a* empor. Wenn die Flüssigkeit eine genügend hohe Temperatur angenommen hat, fängt sie an in dem Rohre *a* zu verdampfen, und es entsteht eine Emulsion, welche der Flüssigkeitssäule einen Auftrieb gibt, so dass die Flüssigkeit fortgerissen wird und in den unteren Theil des Vacuumbehälters *c* zurückfällt. Das Rohr *a* arbeitet in diesem Falle als Verdampfer und die Concentration findet durch Kochen unter Luftleere statt. — Wenn dagegen die Temperatur der Flüssigkeit wenig gesteigert wird, wird sich die Flüssigkeit in dem barometrischen Gleichgewicht einstellen, beispielsweise bei *m*. Um in diesem Falle die aufsteigende Bewegung und die Circulation hervorzurufen, wird es genügen, den Lufthahn *r* zu öffnen. Es wird sodann nach den bekannten Erscheinungen eine Emulsion mit Luft entstehen und so der Flüssigkeit der Auftrieb mitgetheilt werden. In diesem Falle findet die Concentration nicht mehr durch Kochen statt, sondern durch langsames Verdampfen ohne Sieden nach den Gesetzen der Dampfbildung im luftleeren Raume. — Je nach der Natur der zu behandelnden Flüssigkeit wird man die Concentration also mit oder ohne Sieden bewirken können. Die in *c* frei werdenden Dämpfe werden von der Luftpumpe dem Condensator zugeführt. — Wenn man eine sehr wirksame Circulation und Verdampfung erhalten will, kann man zugleich die Temperatur erhöhen und die Emulsion mit Luft hervorrufen. Die Flüssigkeit, welche in das aufsteigende Rohr fortgerissen worden und in den oberen Theil von *c* eingetreten ist, fällt ununterbrochen durch das Rohr *b* wieder in den Bottich *d* herab; das Rückschlagventil, welches am Fusse des Rohres *b* angeordnet ist, widersetzt sich jeder entgegengesetzten Circulation der Flüssigkeit. Die Anordnung desselben ist insbesondere in dem Falle erforderlich, wo Flüssigkeiten durch Erhitzen auf Siedetemperatur concentrirt werden sollen.

Kälteerzeugung.

Absorber für Ammoniakabsorptionsmaschinen. Nach A. Osenbrück (D. R. P. Nr. 156437) ist der Regulirhahn für die arme Lösung unmittelbar vor dem Absorber angebracht, um einen besseren Wärmeaustausch im Temperaturwechsler zu erzielen und die Absorptionsfähigkeit der reichen Lösung im Absorber zu steigern.

Ammoniak-Absorptions-Kühlvorrichtung. Nach H. Schou (D. R. P. Nr. 151442) ist das Regelventil zwischen dem Verdampfer und Absorber angebracht und wird also nur von Dämpfen durchströmt, so dass man den Druck im Verdampfer nach dem Kältebedarf

ändern und so die Kühlfläche, deren Grösse constant ist, mehr oder weniger wirksam machen kann.

Absorptionskältemaschine. Nach P. Pfeleiderer (D. R. P. Nr. 148761) ist bei einer Absorptionskältemaschine ohne Pumpen und mit zwei abwechselnd beheizten und gekühlten, zugleich als Entwickler dienenden Absorptionsgefässen die Anordnung getroffen, dass die Gefässe selbstthätig abwechselnd in das Kühlwasser tauchen. Der Antrieb zur Erzeugung des Wechsels geschieht von einem Paar derart gekuppelter Kühlwannen, dass beim Hochsteigen der einen Wanne die andere sich senkt.

Verdampfer für Kältemaschinen. — Nach Vereinigte Maschinenfabrik Augsburg und Maschinenbaugesellschaft Nürnberg (D. R. P.

Fig. 211.

Nr. 148762) wird die abgeschiedene Flüssigkeit der aus dem Verdampfer kommenden Gase in einem Rohr *c* (Fig. 211) gesammelt, in dem sich das Rückschlagventil *d* befindet, welches sich bei genügendem Druck der Flüssigkeitssäule öffnet und die Flüssigkeit in die Zuleitung zum Verdampfer strömen lässt.

Verfahren und Vorrichtung zum Trocknen der vom Verdichter angesaugten Refrigeratordämpfe derselben Fabriken (D. R. P. Nr. 154333). Die aus dem Verdampfer abgesaugten nassen Dämpfe werden durch Röhrenapparate im Gegenstrom zu dem verflüssigten Kältemittel und zu den verdichteten Dämpfen geführt, um das verflüssigte Kältemittel und die verdichteten Dämpfe abzukühlen, und damit sie selbst getrocknet werden, bevor sie in den Verdichter gelangen.

Kühlvorrichtung. Nach W. Kaulhausen (D. R. P. Nr. 151444) sind die Eisblöcke oder auch das Stückeis in einem nach hinten abfallendem Zellensystem angeordnet, in welchem die Luft ungehindert durchstreichen kann.

Das Kunsteis von E. Markmann (D. R. P. Nr. 152398) hat einen Gehalt an übermangansaurem Kali, welches dem Wasser zugesetzt wird.

Beurtheilung vom Natureis. Nach M. Klostermann (Z. Unters. 1904, 546) enthielt künstliches Eis aus Saalewasser in 1 cc zwischen 80 bis 500 Keime, während in dem Saalewasser in 1 cc 50000 bis 100000 Keime gefunden wurden. Im Schneeis und in luft-

haltigem Eise beobachtet man stets eine reichere Bakterienflora als in festem klarem Eise. Da das Eis auch nach längerem Lagern noch Krankheitserreger, z. B. Typhusbacillen, enthalten kann, so ist es unbedingt erforderlich, dass in allen Fällen, bei denen das Eis roh oder in geschmolzener Form direct dem Organismus zugeführt wird, die Verwendung von Natureis aus rohem Flusswasser aus gesundheitlichen und ästhetischen Gründen ausgeschlossen wird.

Sonstige Apparate.

Teleskopisch ausziehbarer Bunsenbrenner. Nach E. Zimmermann (D. R. P. Nr. 151811) sind die ineinander längsverschieblich und drehbar angeordneten Röhren *d*, *h* (Fig. 212) mit Schlitz- oder Lochreihen *g*, *m* versehen, die in verschiedenen Höhenlagen mehr oder weniger zur Deckung gebracht werden können, so dass

Fig. 212.

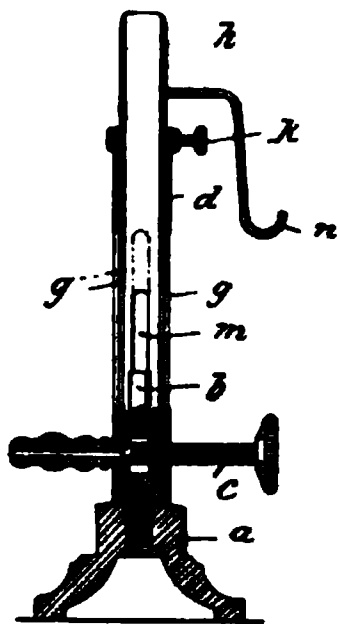
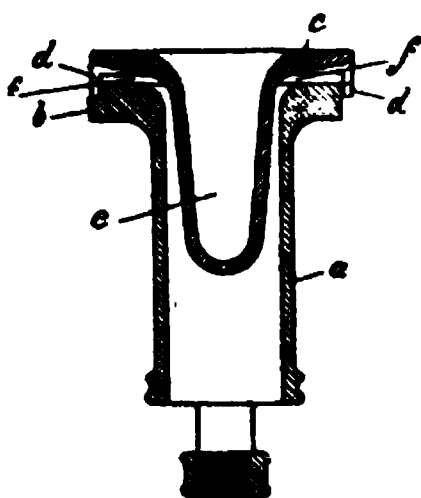


Fig. 213.



die durch die Längsverschiebung entstandenen Veränderungen der Luftzuführungslöcher durch Drehung wieder ausgeglichen werden können.

Gasheizbrenner von E. F. Haupt (D. R. P. Nr. 150938). Ein in den Cylinder *a* (Fig. 213) hineinragender, kegelförmig gestalteter Zapfen *c* ist am Kranz der Brennerkrone *e* mit Zacken *d* versehen, deren Unterflächen absatzweise auf einer gemeinsamen Schrauben-

fläche liegen und bei Drehung der Brennerkrone auf Vorsprünge *n*, *b* mit gleichfalls schraubenflächenförmiger Oberfläche gleiten, wodurch eine Regelung der Gasausströmung ermöglicht ist.

Einrichtung zum Messen der Temperatur glühender Körper von E. F. Morse (D. R. P. Nr. 150315) dient zur Ausführung des bekannten Verfahrens, den Strahlungsgrad eines glühenden Körpers mit dem einer unabhängig von ihm zum Glühen gebrachten Normallichtquelle von bekannter Lichtstärke und Temperatur zu vergleichen.

Hochgradige Thermometer aus Quarzglas stellen Siebert & Kühn in Cassel her. Mit Quecksilber und Stickstoff von 60 At. gefüllt werden bis 720° mit Sicherheit angegeben.

Pyrometer. Nach A. Baikoff (Chemzg. 1904, 1107) gibt ein Thermoelement in Porzellan erhitzt 964°, in Platin 1240°. Die gemessene Temperatur ist wesentlich davon abhängig, welchen Stoff die Feuergase berühren. Die Ursache der sehr erheblichen Temperaturunterschiede ist in der Contactwirkung der festen Körper auf die Verbrennungsreaction zu suchen. Wenn der betreffende Körper die

Reactionsgrenze in der Richtung zur Bildung der Verbrennungsproducte verschiebt, so bewirkt er eine Steigerung der Temperatur; ruft er dagegen die entgegengesetzte Reaction (die Dissociation) hervor, so findet eine Erniedrigung der Temperatur statt.

Temperatur der Flamme. Ch. Féry (C. r. 137, 909) erhielt für

Bunsenbrenner mit Luft	1871*
„ ohne Luft	1712
Acetylenbrenner	2548
Alkoholflamme	1705
Alkohol im Bunsenbrenner	1862
Alkohol im Bunsenbrenner mit 50 Proc. Benzol	2053
Wasserstoff, frei brennend	1900
Leuchtgasgebläse	2200
Wasserstoff-Sauerstoffgebläse	2420

Verfahren zur Zuführung der Beschickung von Schmelzöfen unter gleichzeitiger Erhitzung der Beschickung. Nach J. Löhne (D. R. P. Nr. 149 095) wird die Beschickung mit Hilfe von vorgewärmten und unter Druck stehenden Gasen bez. Luft durch spiralförmig gewundene Zuführungsrohre oder Kanäle, welche von aussen durch eine beliebige Wärmequelle, erforderlichenfalls unter Mitwirkung der abziehenden Gase erhitzt werden, nach dem Schmelzraum gepresst, so dass die Beschickung bereits beim Durchgang durch jene Kanäle fast bis zur Sinterung bez. Schmelzung erhitzt wird.

Ofen mit Schamotteretorte. Nach J. L. C. Eckelt (D. R. P. Nr. 149 383) ruht die Retorte auf einem in das Innere des Ofens hineinragenden gusseisernen Fuss, so dass sie sich bei einseitiger ungleichmässiger Erwärmung sowohl nach oben wie auch seitlich frei bewegen kann, ohne zu zerspringen.

Die Kapelle der Morgan Crucible Comp. (D. R. P. Nr. 156 038), welche die übliche Aushöhlung *a* (Fig. 214) zur Aufnahme der zu behandelnden Probe besitzt, ist auch unten mit einer Aushöhlung *b* versehen. Wird eine so gestaltete Kapelle dem üblichen Probirverfahren unterworfen, so dringt die Glätte zunächst nach unten durch die Kapelle bis zur gewölbten Fläche der unteren Aushöhlung *b*, wodurch sie verhindert wird, sich weiter in lothrechter Richtung zu bewegen, dagegen gezwungen ist, sich in seitlicher Richtung auszubreiten und in diejenigen Theile der Kapelle einzudringen, welche anderenfalls unausgenutzt bleiben.

Fig. 214.

*a**b*

Verschlussdeckel. Nach Landshoff & Meyer erzielt man eine vollkommene Sicherung, wenn man die obere Fläche des Deckelflantsches so ausführt, wie Fig. 215 (S. 516) des Flantschenschnittes zeigt. Der Flantsch *A* ist aussen stärker wie innen, dementsprechend bilden

die Linien *BC* Senkrechte hierzu und begrenzen das Anliegen der Schraube *D*.

Das Dampfstrahl-Rührgebläse von H. Hochkammer (D. R. P. Nr. 155 246) ist gekennzeichnet durch eine sich nach der

Fig. 215.

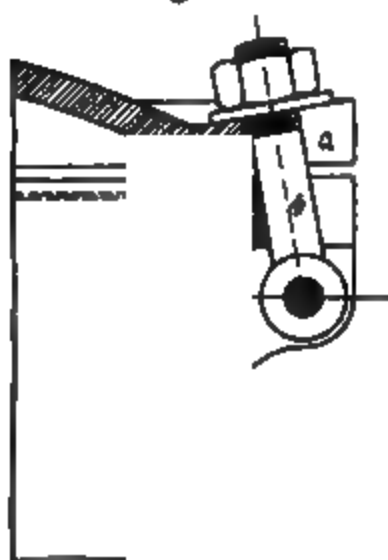


Fig. 216.

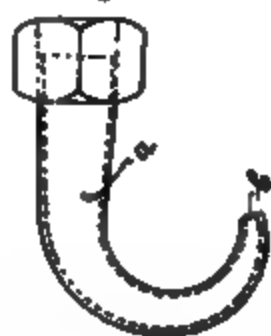


Fig. 217.

Fig. 218.



Mündung *b* (Fig. 216 bis 218) zu allmählich verengende, bogenförmig ausgebildete Rohrdüse *a*.

Einbau für Reactionsthürme von R. Evers (D. R. P. Nr. 151 723). Rohre von eiförmigem oder ähnlichem Querschnitt, welche an ihren unteren Enden abgebogen sind, sind mit nach innen gewendeten unteren Mündungen sternförmig zusammengestellt und mit in ihren Zwischenräumen eingesetzten Rohren ähnlicher Gestalt, deren untere Mündungen sich nach aussen richten, zu einem Rohrbündel vereinigt.

Die Füllkörper für Reactionsthürme von H. Rabe (D. R. P. Nr. 148 205) bestehen aus Winkelstücken mit parallelen Auflageflächen; die Seitenflächen der Winkelschenkel können einfach oder mehrfach gewinkelt oder wellenartig gebogen sein. Nach Fig. 219 u. 220 bestehen sie aus zwei in einem Winkel aneinander gefügten Platten mit parallelen Auflageflächen, die nach Art der Klinker aufgestellt, vor diesen den grossen Vorzug haben, dass sie beträchtlich dünner im Scherben gehalten sind, jedoch gerade in Folge ihrer eigenthümlichen Gestalt bedeutend grössere Stabilität besitzen. Die Maasse der bisherigen Ausführung sind $a = 150$, $b = 100$, $c = 20$ mm, der Winkel selbst ist ein rechter. — Die verticalen Flächen sind mit verticalen Riefen versehen, wodurch die Oberfläche wesentlich vergrössert wird. — Eine andere Ausführungsform ist in Abbildung 220 dargestellt, sie unterscheidet sich von der ersteren dadurch, dass die verticalen Flächen selbst wieder gewinkelt sind. Die Maasse sind $a = 150$, $b = 95$, $c = 20$.

Einrichtung zur feuer- und explosions sicheren Lagerung von explosible oder entzündliche Gase ent-

wickelnden Flüssigkeiten. Nach C. Martini und H. Hüneke (D. R. P. Nr. 149 086) ist mit dem Lagergefäß *a* (Fig. 221) durch ein bis zu dessen Boden hinabreichendes Anschlussrohr *c* eine Druckgasleitung *b* mit Sicherheitsfernbehälter *d* und einem dahinter befindlichen

Fig. 219.

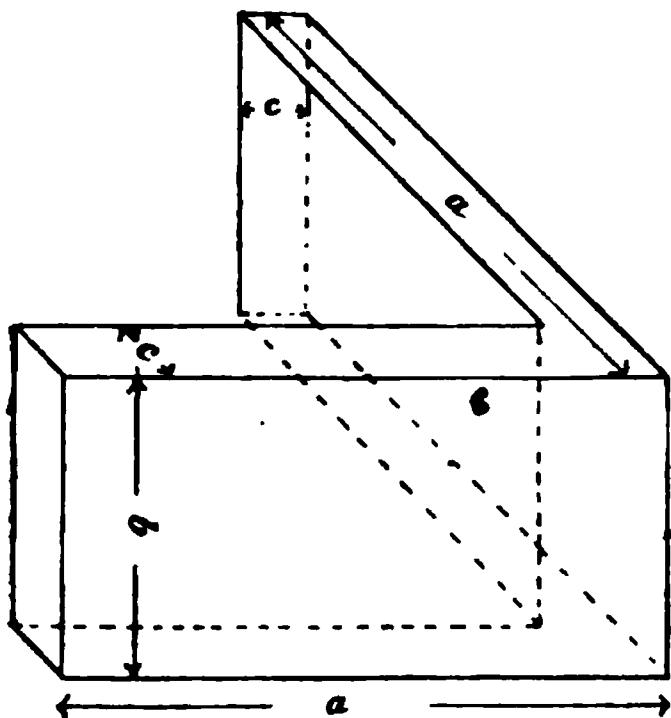


Fig. 220.

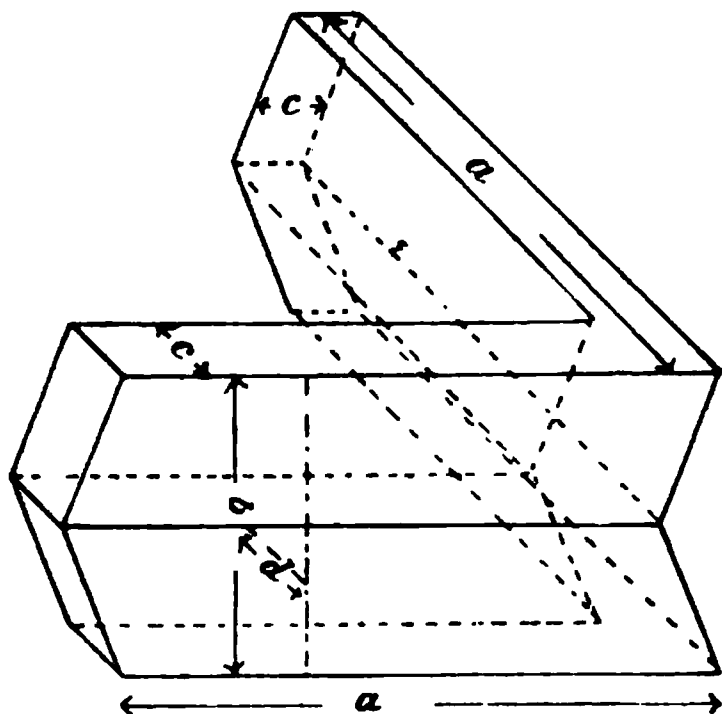


Fig. 221.

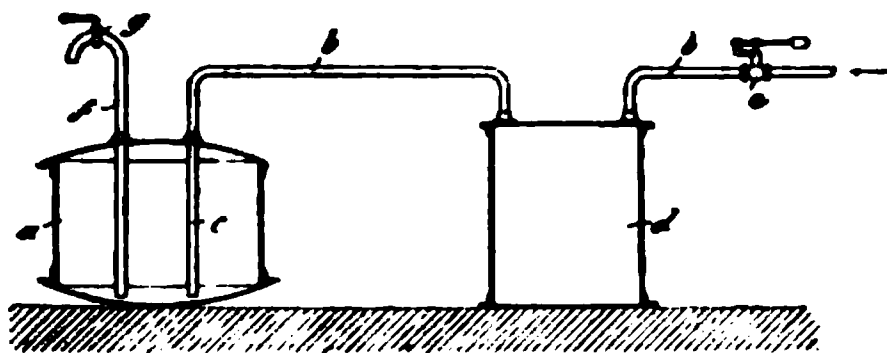
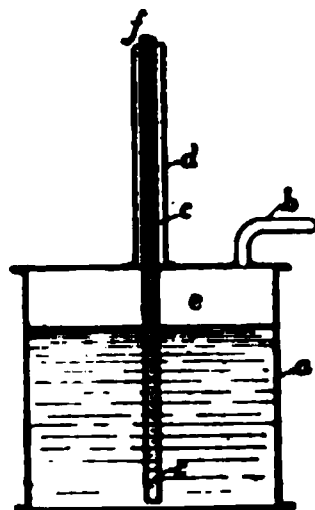


Fig. 222.



Sicherheitsventil *e* verbunden, zum Zweck, die Lagerflüssigkeit im Falle eines im Lagerraum entstehenden Aussenbrandes durch den dabei im Lagergefäß auftretenden Ueberdruck in den Fernbehälter fortzudrücken und den Ueberdruck selbst durch das Sicherheitsventil gefahrlos abzuleiten.

Rohrleitung für feuergefährliche, unter Druck stehende Flüssigkeiten derselben (D. R. P. Nr. 155 625). Das von einem Flüssigkeitsbehälter *a* (Fig. 222) ausgehende eigentliche Leitungsrohr *c* der feuergefährlichen Flüssigkeit ist von einem weiteren Rohre *d* umgeben, dessen Inneres mit dem Gasraume *e* des Flüssigkeitsbehälters in Verbindung steht, zum Zweck, bei Rohrbrüchen durch Ausgleichung oder Aufhebung des Druckes in der Leitung und in dem Flüssigkeitsbehälter ein Ausströmen von Flüssigkeit aus der Bruchstelle zu verhindern.

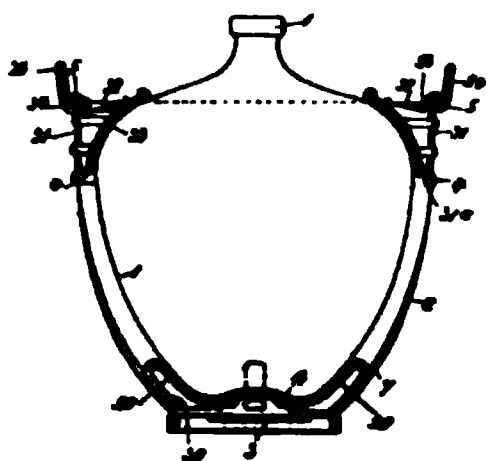
Einrichtung zur Verhütung von Explosionen bei mit feuergefährlichen Flüssigkeiten gefüllten Gefäßen. Nach Fabrik explosionssicherer Gefäße (D. R. P.

Nr. 151 566) ist der in die Gefäßöffnung einschraubbare, am freien Ende geschlossene und mit Queröffnungen versehene Cylinder aus einer Anzahl einzelner Ringe gebildet, in denen wagrechte, zickzackförmig oder gebrochen verlaufende Kanäle angebracht sind. In Folge der gebrochenen Laufrichtung der Queröffnungen im Schutzcylinder wird ein Hineinschlagen etwaiger Flammen von aussen in das Lagergefäß verhütet. Der Schutzcylinder kann auch in seiner Länge schnell verändert und einzelne etwas schadhaft gewordene Ringe können leicht ausgewechselt werden.

Verpackungskorb für Glasballons u. dgl. Nach A. Mauser (D. R. P. Nr. 146 649) sind bei dem Verpackungskorb die um den oberen und unteren Korbring umbördelten senkrechten Tragbänder durch wagrechte Verbindungsbänder miteinander verbunden.

Verpackungskorb für Glasballons u. dgl. Nach A. Mauser (D. R. P. Nr. 147 099) wird der Ballon 1 (Fig. 223) in einem

Fig. 223.



federnden Einsatz 29, der nur den unteren Theil des Ballons 1 umgreift, mit weichem, säurebeständigem Belag (Asbestschnur o. dgl.) versehen ist und auf dem Boden oder den unteren Theilen der conisch zulaufenden Wandungen des Versandtgefäßes 2 aufsitzt, durch federnde, ihn oben und seitlich umgreifende, innen mit Asbestbelag o. dgl. bekleidete Arme 33 hineingedrückt, welche fest oder lösbar mit dem Versandtgefäß 2 verbunden sind.

Verpackungskorb für Glasballons u. dgl. Nach A. Mauser (D. R. P. Nr. 151 431) besteht der den Boden und die Seitenwände des Glasballons o. dgl. umschliessende offene Korb aus zwei lösbar miteinander verbundenen Theilen, von denen der obere alle die Herstellungskosten des Korbes vergrößernden Theile, wie Traghenkel, Versteifungsringe u. dgl., trägt, um die der Abnutzung am meisten unterworfenen und daher öfter auszuwechselnden Bodentheile möglichst einfach und billig zu gestalten. Nach Beschädigung oder Abnutzung des unteren Theiles kann demnach der werthvollere obere Theil für einen anderen Verpackungskorb wieder verwendet werden.

Vorrichtung zur Verhütung des Einfrierens und der Schneebildung bei Entnahme grösserer Mengen verflüssigter Gase (wie z. B. flüssige Kohlensäure) aus Aufbewahrungsbehältern. Nach Deutsche Schiffs-Feuerlösch-Gesellschaft (D. R. P. Nr. 155 397) erfolgt eine Erwärmung des Gases erst nach dem Austritt aus der Ausströmöffnung in dem feinvertheilten Zustand während der Verdampfung, indem beim Ausströmen des flüssigen Gases aus der Ausströmöffnung der Strahl desselben gegen eine heizbare Wand geleitet wird, an der er beim Gegenprallen vertheilt wird.

Athmungsapparat zur Rettung aus dem Bereiche irrespirabler Gase. M. Bamberger und F. Böck (Z. angew. 1904, 1426) empfehlen Natriumkaliumsuperoxyd. Die Reaktionsgleichungen sind folgende.



Es wird sonach bei Absorption des Wasserdampfes die doppelte, bei Kohlensäure dieselbe Menge des in diesen Exhalationsproducten gebundenen Sauerstoffs regeneriert, und ist somit Gewähr geboten, dass die Ausathmungsluft nicht nur wieder in vollwerthiges Einathmungsgas umgewandelt, sondern sogar noch sauerstoffreicher wird, ein Resultat, welches mit

Rücksicht auf ev. kleine Undichtigkeiten und Diffusionsvorgänge im Athmungsbeutel gewiss nicht zu verachten ist. Der Selbstrettungsapparat besteht aus dem cylindrischen Blechbehälter *A* (Fig. 224), durch die eingelötheten Deckel oder Bodenbleche *D*₁ und *D*₂ beiderseits verschlossen. Auf ersterem ist der Dom *F*₁ mit den Ansatz *F*, an welchen der Athmungsschlauch mit dem Mundstück angeschlossen wird, befestigt, während der am Bodenblech angelöthete Stutzen *G* mit seinem Seitenrohr *H* mit dem Athmungssack verbunden wird. Die bezüglichlichen Durchgangsöffnungen sind wieder vor Gebrauch des Apparates durch die aufgelötheten dünnen Bleiplättchen 1 und 2 verschlossen, welche erst unmittelbar bei Benutzung durch den Durchstossmechanismus 5, 3, 6, 7, 4 eröffnet werden. Dieser Theil des Apparates besteht aus den beiden Druckstangen 5 und 7, von denen die erstere durch den Dom *F*₁ führend oben mit einer Handhabe, unten mit der Durchstosskrone 3, letztere im Innern des Apparates, am oberen Ende mit der an dem Bleiplättchen 1 anliegenden Platte 6, am unteren mit der zweiten Durchstosskrone 4 versehen ist. Um letztere nicht dauernd mit ihren scharfen Zähnen auf dem Verschlussplättchen 2

Fig. 224.

ruhen zu lassen, wodurch dasselbe bei Erschütterungen leicht verletzt werden könnte, wird sie durch die oben befindliche Feder mittels der Platte 6 nach auswärts gedrückt. S_1 und S_2 sind zwei sogenannte Stossplattenfilter, bestehend aus je einem Paar gelochter Blechscheiben, deren Löcher mit etwa 2 mm hohen Graten oder Rändern versehen, so gegeneinander gestellt sind, dass sie sich nicht decken, so dass die Luft gezwungen wird, im Zickzackwege unter mehrmaliger Umkehrung ihrer Bewegungsrichtung diese Stossplattenpaare zu passiren. Dadurch wird einerseits eine ausgezeichnete Vertheilung der einströmenden Luft über den ganzen Querschnitt des Apparates erreicht, was sich als sehr wesentlich für die möglichste Ausnutzung des Superoxyds herausstellte, anderseits dient das untere Stossplattenpaar auch als Staubfänger. Die feinsten Superoxyd- oder wohl meist Kaliumnatriumcarbonatstäubchen müssen durch ein eigens präparirtes Asbestfilter E , welches zwischen den beiden Stossplattenpaaren liegt und durch zwei Drahtnetze 9, 10 von diesen getrennt ist, abgehalten werden. Die Natriumkaliumsuperoxydfüllung (250 g) des Apparates befindet sich in dem Raum B ebenfalls durch zwei Drahtnetze 11 und 12 gehalten. Da es während seiner Reaction mit den Exhalationsproducten stark sintert, sich verdichtet und so den Gasdurchgang erschwert, war es nothwendig, durch ein leichtes Rahmengestell mit einigen schmalen durchlöcherten Stützblechen C dies zu verhindern. Die unterhalb des Bodennetzes 12 befindliche Platte hat nur den Zweck auch beim Einathmen den aus G kommenden Luftstrom zu vertheilen. Die Spiralfeder bei H bezweckt, ein Abknicken des hier angeschlossenen Athmungssackes zu verhindern, was übrigens bei anderen Apparaten schon oft angewendet wurde.

Verschiedenes.

Der internationale Atomgewichtsausschuss hat für 1905 folgende Tabelle gegeben:

Internationale Atomgewichte 1905.

			O — 16	H — 1				O — 16	H — 1
Aluminium . . .	Al	27,1	26,9		Cerium	Ce	140,25	139,2	
Antimon	Sb	120,2	119,8		Chlor	Cl	35,45	35,18	
Argon	A	39,9	39,6		Chrom	Cr	52,1	51,7	
Arsen	As	75,0	74,4		Eisen	Fe	55,9	55,5	
Baryum	Ba	137,4	136,4		Erbium	Er	166	164,7	
Beryllium	Be	9,1	9,03		Fluor	F	19	18,9	
Blei	Pb	206,9	205,35		Gadolinium . . .	Gd	156	154,8	
Bor	B	11	10,9		Gallium	Ga	70	69,5	
Brom	Br	79,96	79,36		Germanium . . .	Ge	72,5	72	
Calcium	Ca	40,1	39,7		Gold	Au	197,2	195,7	
Cäsium	Cs	132,9	131,9		Helium	He	4	4	

		O — 16	H — 1			O — 16	H — 1
Indium . . .	In	115	114,1	Ruthenium . . .	Ru	101,7	100,9
Iridium . . .	Ir	193,0	191,5	Samarium . . .	Sa	150,3	149,2
Jod . . .	J	126,97	126,01	Sauerstoff . . .	O	16,00	15,88
Kadmium . . .	Cd	112,4	111,6	Scandium . . .	Sc	44,1	43,8
Kalium . . .	K	39,16	38,85	Schwefel . . .	S	32,06	31,82
Kobalt . . .	Co	59,0	58,55	Selen . . .	Se	79,2	78,6
Kohlenstoff . . .	C	12,00	11,91	Silber . . .	Ag	107,93	107,11
Krypton . . .	Kr	81,8	81,2	Silicium . . .	Si	28,4	28,2
Kupfer . . .	Cu	63,6	63,1	Stickstoff . . .	N	14,04	13,93
Lanthan . . .	La	138,9	137,9	Strontium . . .	Sr	87,6	86,94
Lithium . . .	Li	7,03	6,98	Tantal . . .	Ta	183	181,6
Magnesium . . .	Mg	24,36	24,18	Tellur . . .	Te	127,6	126,6
Mangan . . .	Mn	55,0	54,6	Terbium . . .	Tb	160	158,8
Molybdän . . .	Mo	96,0	95,3	Thallium . . .	Tl	204,1	202,6
Natrium . . .	Na	23,06	22,88	Thorium . . .	Th	232,5	230,8
Neodym . . .	Nd	143,6	142,5	Thulium . . .	Tu	171	169,7
Neon . . .	Ne	20	19,9	Titan . . .	Ti	48,1	47,7
Nickel . . .	Ni	58,7	58,3	Uran . . .	U	238,5	236,7
Niobium . . .	Nb	94	93,3	Vanadin . . .	V	51,2	50,8
Osmium . . .	Os	191	189,6	Wasserstoff . . .	H	1,008	1,000
Palladium . . .	Pd	106,5	105,7	Wismuth . . .	Bi	208,5	206,9
Phosphor . . .	P	31,0	30,77	Wolfram . . .	W	184,0	182,6
Platin . . .	Pt	194,8	193,3	Xenon . . .	Xe	128	127
Praseodym . . .	Pr	140,5	139,4	Ytterbium . . .	Yb	173,0	171,7
Quecksilber . . .	Hg	200,0	198,5	Yttrium . . .	Y	89,0	88,3
Radium . . .	Ra	226	223,3	Zink . . .	Zn	65,4	64,9
Rhodium . . .	Rh	103,0	102,2	Zinn . . .	Sn	119,0	118,1
Rubidium . . .	Rb	85,5	84,9	Zirkonium . . .	Zr	90,6	89,9

Neue amtliche Vorschriften über die Eichung von Aräometern und von Messgeräthen zur chemischen Maassanalyse bespricht Weinstein (Z. angew. 1904, 1746). Danach kommen vom 1. October 1904 ab vorläufig die nachstehenden Vorschriften zur Anwendung.

A. Eichvorschriften für Aräometer.

(Alkoholometer, Saccharimeter, Aräometer für Mineralöle, Aräometer für Schwefelsäure, Aräometer nach Baumé u. s. w.)

§ 1. Zulässige Aräometer.

Zulässig sind nur solche Aräometer, welche

a) die Dichte einer Flüssigkeit, bezogen auf reines Wasser grösster Dichte bei einer Temperatur von 15° oder von 20°,

b) den Procentgehalt einer Lösung bei einer Temperatur von 15° oder von 20°,

c) die Grädigkeit einer Flüssigkeit nach Graden einer willkürlichen Scala bei einer Temperatur von 15° angeben.

Die Aräometer sollen in der Regel mit einem Thermometer verbunden sein, das die Temperatur in Graden des hunderttheiligen Thermometers angibt (Thermoaräometer); zulässig sind indessen auch Aräometer ohne Thermometer.

Allgemeine Vorschriften.

§ 2. Material.

Zulässig ist nur durchsichtiges Glas.

§ 3. Gestalt und Einrichtung.

1. Die Gesamtlänge des Instruments soll in der Regel 500 mm nicht überschreiten. Die äusseren Glasflächen müssen einen gleichmässigen, zur Achse symmetrischen Verlauf haben; die Massenvertheilung muss im Instrument derartig sein, dass es sich beim Eintauchen lothrecht einstellt.

2. Die Spindelkuppe muss gleichmässig gerundet sein, eine glatte Oberfläche haben und darf keine der Stempelung hinderlichen Erhöhungen oder Vertiefungen zeigen.

3. Die Scalen sind aus Papier herzustellen und müssen an der Glaswand unveränderlich befestigt sein.

4. Die Eintheilungen sind in Schwarz auszuführen, indessen dürfen einzelne Theilstriche auch in Roth hervorgehoben werden. Alle Striche müssen rechtwinkelig zur Achse der Spindel stehen.

Die Länge eines kleinsten Theilabschnittes soll mindestens 1 mm betragen. Sie darf auf der Aräometerscala unter besonderen Umständen auch unter diesen Betrag, aber nicht unter 0,5 mm herabgehen.

5. Die Aräometerscala darf bei

a) Dichtearäometern in ganze, halbe, fünftel oder zehntel Einheiten der dritten Decimalstelle der Dichte,

b) Procent- oder Gradaräometern in ganze, halbe, fünftel oder zehntel Procente oder Grade eingetheilt sein.

Bei den Procent- oder Gradaräometern muss die Thermometerscala in ganze oder halbe Temperaturgrade getheilt sein, wenn die Aräometerscala in ganze oder halbe Procente oder Grade getheilt ist, anderenfalls in halbe Temperaturgrade. Bei den Dichtearäometern darf sie auch nach fünftel oder zehntel Temperaturgraden fortschreiten.

6. Die Aräometerscala muss mit ihrem oberen Rande mindestens 15 mm von der Spindelkuppe entfernt sein, nach unten muss sie mindestens so weit reichen, wie die Spindel cylindrisch ist. Die Eintheilung darf frühestens 3 mm über der Stelle beginnen, wo die Spindel aufhört, cylindrisch zu sein.

7. Die Thermometerscala muss mit ihrem oberen Rande mindestens 20 mm unterhalb der Stelle liegen, an der die Verjüngung des Glaskörpers beginnt. Theilstriche darf sie nach unten nur bis 3 mm vor Beginn der Biegung der Capillare tragen.

8. Die Theilstriche auf der Aräometerscala müssen sich über mindestens ein Viertel des Umfanges der Spindel erstrecken.

Bei Eintheilungen ohne Unterabtheilungen muss jeder Fünfer- oder Zehnerstrich länger als die übrigen Striche sein. Bei Eintheilungen mit Unterabtheilungen muss jeder Hauptstrich länger sein als die Striche für die Unterabtheilungen, und bei Zehnteltheilung ausserdem jeder mittlere Strich länger sein als die übrigen Zwischenstriche.

9. Auf der Thermometerscala müssen die Theilstriche in ununterbrochenem Zuge verlaufen und auf beiden Seiten der Capillare sichtbar sein. Der Theilstrich für jeden Fünfer- und Zehnergrad bei Eintheilung in ganze Grade, der für jeden ganzen Grad bei Eintheilung in halbe, fünftel und zehntel Grade muss länger sein als die übrigen Theilstriche. Bei Eintheilung in zehntel Grade muss der mittlere Strich länger sein als die übrigen Zehntelgradstriche.

10. Nebentheilungen irgend welcher Art sind auf der Aräometerscala wie auf der Thermometerscala unzulässig.

11. Die für die richtige Einstellung erforderliche Beschwerung des Instruments ist durch das Gefäss seines Thermometers zu bewirken. Bei den Instrumenten ohne Thermometer müssen die Beschwerungskörper sich in der Kugel befinden. Letztere muss allseitig geschlossen sein.

Beschwerungsmittel zur letzten Ausgleichung dürfen nur auf der Innenseite der Scalen angebracht sein.

§ 4. Bezeichnung.

1. Die Aräometerscala muss die Bezeichnung: „Aräometer für“ und hinter „für“ den Namen der Flüssigkeit tragen, für die das Aräometer bestimmt ist. Erforderlichenfalls ist auch der Name des Erfinders der Scala in der Form: „Aräometer nach“ anzugeben. Haben die Aräometer für bestimmte Flüssigkeiten eine besondere bekannte Bezeichnung, so tritt diese an Stelle der obigen Bezeichnung, z. B. „Alkoholometer“.

2. Die Thermometerscala muss die Bezeichnung tragen: „Grade des hunderttheiligen Thermometers“ oder „Grade C.“

3. Auf der Aräometerscala oder der Thermometerscala soll eine Geschäftsnummer angegeben sein.

4. Auf einer der beiden Scalen darf Name und Sitz eines Geschäftes, sowie Jahr und Tag der Anfertigung des Instruments, auf der Aräometerscala auch die Angabe der Temperatur, bei der das Instrument richtig zeigen soll, angebracht sein.

5. Die Bezifferung erfolgt in der Regel an den längeren Strichen der Theilung, jedoch bei Eintheilungen in Halbe ebenso wie Theilungen ohne Unterabtheilungen und bei Eintheilungen in Zehntel nur an den Hauptstrichen.

§ 5. Fehlergrenzen.

1. Die Abweichungen von der Richtigkeit dürfen an der Aräometerscala höchstens betragen:

a) bei den Procent- oder Gradaräometern, je nachdem die Aräometerscala eingetheilt ist in

ganze	{	Procente	0,4	{	Procent
		Grade			Grad
halbe	{	Procente	0,25	{	Procent
		Grade			Grad
fünftel	{	Procente	0,15	{	Procent
		Grade			Grad
zehntel	{	Procente	0,1	{	Procent
		Grade			Grad

b) bei den Dichtearäometern in der Regel den Betrag des kleinsten Theilabschnitts, soweit die besonderen Vorschriften nicht andere Festsetzungen treffen.

2. An der Thermometerscala dürfen die Abweichungen von der Richtigkeit höchstens betragen, je nachdem diese Thermometerscala eingetheilt ist in

ganze Temperaturgrade	0,4°
halbe {	
oder fünftel {	„ 0,2°
zehntel	„ 0,1°

Die Angabe des Thermometers in schmelzendem Eise darf durch Erwärmung des Instruments bis zur höchsten auf der Scala ablesbaren Temperatur keine Veränderungen erleiden, die die Hälfte der vorstehenden Fehlergrenzen überschreiten.

3. Die Eintheilung darf auf beiden Scalen keine ersichtlichen Theilungsfehler zeigen.

§ 6. Stempelung.

1. Die Stempelung erfolgt bei Thermoaräometern auf dem Körper oberhalb der Thermometerscala, bei Aräometern ohne Thermometer auf der Mitte des Körpers. Ausserdem erhält jedes Instrument einen Stempel auf der Kuppe der Spindel.

2. Ferner wird auf dem Glaskörper eine Nummer und das Gewicht des Instruments in Milligrammen angegeben und auf der Spindel unmittelbar über dem obersten und unter dem untersten Theilstriche der Aräometerscala je ein Strich aufgeätzt, der sich mindestens über die Hälfte des Spindelumfangs erstreckt und mit seiner dem betreffenden Theilstriche zugekehrten Grenzlinie in dessen Ebene fällt.

3. Der Jahresstempel wird dem Bandstempel auf dem Körper beigelegt.

Besondere Vorschriften.

§ 7. I. Alkoholometer.

1. Zulässig sind nur Thermoalkoholometer, und zwar solche, die bei der Temperatur von 15° den Alkoholgehalt weingeistiger Flüssigkeiten in Gewichtsprocenten angeben.

2. Die Thermometerscala soll in der Regel von 12° unter Null bis 30° über Null reichen, nur wenn die Alkoholometerscala keine höheren Angaben als 30 Proc. enthält, darf sie erst bei 5° unter Null beginnen.

3. Die Länge eines ganzen Procents auf der Alkoholometerscala muss bei einer Eintheilung in halbe Procente mindestens 2 mm, bei einer Eintheilung in ganze oder fünftel Procente mindestens 4 mm und bei einer Eintheilung in zehntel Procente mindestens 6 mm betragen.

4. Die Alkoholometerscala muss die Bezeichnung tragen: „Alkoholometer nach Gewichtsprocenten.“

II. Saccharimeter.

1. Zulässig sind nur Thermosaccharimeter, und zwar nur solche, die bei der Temperatur von 20° in zuckerhaltigen Flüssigkeiten den Gehalt an reinem Zucker in Gewichtsprocenten angeben.

2. Die Thermometerscala muss mindestens von 0 bis 30° reichen; sie darf bis 70° reichen, wenn sie in ganze Grade getheilt ist.

Die Capillare des Thermometers darf oberhalb der Theilung keine Erweiterungen enthalten und nur so lang sein, dass das Thermometer ohne Gefahr des Zerspringens höchstens bis auf 80° erwärmt werden kann.

3. Die Länge eines ganzen Procents auf der Saccharimeterscala muss bei einer Eintheilung in ganze, halbe oder fünftel Procente mindestens 4 mm, bei einer Eintheilung in zehntel Procente mindestens 6 mm betragen.

4. Die Saccharimeterscala muss die Bezeichnung tragen: „Saccharimeter nach Gewichtsprocenten.“

III. Aräometer für Mineralöle.

1. Zulässigkeit sind nur Thermoaräometer für Mineralöle, und zwar solche, die bei 15° deren Dichte angeben.

2. Die Aräometerscala darf keine Dichteangaben unter 0,610 und keine über 0,990 enthalten. Die Länge eines Theilabschnitts für eine ganze Einheit der dritten Decimalstelle soll bei Eintheilung in ganze oder halbe Einheiten dieser Decimalstelle mindestens 2 mm, bei Eintheilung in fünftel Einheiten mindestens 4 und bei Eintheilung in zehntel Einheiten mindestens 6 mm betragen.

3. Die Thermometerscala soll von 1° unter Null bis 60° über Null reichen, wenn die Aräometerscala nur Dichteangaben zwischen 0,990 und 0,820, sie soll von — 10 bis + 35° reichen, wenn die Aräometerscala nur Dichteangaben zwischen 0,840 und 0,610 enthält. Die Eintheilung soll bei den letztgenannten Aräometern stets nach halben Graden fortschreiten, bei den erstgenannten soll sie nach ganzen Graden fortschreiten, wenn die Dichtescala in ganze Einheiten der dritten Decimalstelle getheilt ist, anderenfalls nach halben Graden. Die Thermometerscala soll mindestens 90 mm lang sein.

Die Capillare des Thermometers darf oberhalb der Theilung keine Erweiterungen enthalten und nur so lang sein, dass das Thermometer ohne Gefahr des Zerspringens höchstens bis auf 80° erwärmt werden kann.

4. Die Aräometerscala soll in der Regel die Bezeichnung tragen: „Aräometer für Mineralöle“. Indessen dürfen Aräometer für bestimmte Gattungen von Mineralölen auch mit diesen bezeichnet sein, z. B. „Aräometer für Benzin“.

5. Die Abweichungen von der Richtigkeit dürfen an der Aräometerscala, wenn diese nur Dichteangaben zwischen 0,990 und 0,820 enthält, höchstens eine ganze Einheit des kleinsten Theilabschnitts, wenn diese nur Dichteangaben zwischen 0,840 und 0,610 enthält, höchstens eine halbe Einheit des kleinsten Theilabschnitts, jedoch bei Theilungen in Fünftel oder Zehntel eine ganze Einheit betragen.

IV. Aräometer für Schwefelsäure.

1. Zulässig sind nur solche Aräometer für Schwefelsäure, die bei einer Temperatur von 15° in schwefelsäurehaltigen Flüssigkeiten deren Procentgehalt in Gewichtsprocenten oder deren Dichte angeben.

2. Die Aräometerscala darf keine Procente über 97 Proc. und keine Dichten über 1,841 enthalten. Bei den Procentaräometern soll die Länge eines ganzen Procents bei einer Eintheilung in ganze, halbe oder fünftel Procente mindestens 4 mm, bei einer Eintheilung in zehntel Procente mindestens 6 mm betragen. Bei den Dichtearäometern soll die Länge eines Theilabschnitts für eine ganze Einheit der dritten Decimalstelle bei Eintheilung in ganze oder halbe Einheiten dieser Decimalstelle mindestens 2 mm, bei Eintheilung in fünftel Einheiten mindestens 4 und bei Eintheilung in zehntel Einheiten mindestens 6 mm betragen.

3. Bei den Thermoaräometern muss die Thermometerscala mindestens mit 0° beginnen.

Die Capillare des Thermometers darf oberhalb der Theilung keine Erweiterungen enthalten und nur so lang sein, dass das Thermometer ohne Gefahr des Zerspringens höchstens bis auf 80° erwärmt werden kann.

4. Die Aräometerscala muss die Bezeichnung tragen: „Aräometer für Schwefelsäure nach Gewichtsprocenten“ oder: „Aräometer für Schwefelsäure nach Dichtangaben“.

V. Aräometer nach Baumé.

1. Zulässig sind nur solche Baumé-Aräometer, die in Flüssigkeiten, deren Dichte grösser ist als die Dichte des reinen Wassers bei 15°, die Grade Baumé angeben. Diese Grade müssen mit den zugehörigen Dichten bei 15°, bezogen auf Wasser von 15°, durch die Formel verbunden sein:

$$n = 144,3 - \frac{144,3}{s_{15/15}}$$

worin n die Grade Baumé, $s_{15/15}$ die zugehörige Dichte bezeichnet.

2. Die Aräometerscala darf Angaben über 70° nicht enthalten. Die Länge eines ganzen Grades soll bei Eintheilung in ganze, halbe oder fünftel Grade mindestens 4 mm, bei Eintheilung in zehntel Grade mindestens 6 mm betragen.

3. Bei Thermoaräometern muss die Thermometerscala mindestens mit 0° beginnen.

4. Die Aräometerscala muss die Bezeichnung tragen: „Aräometer nach Baumé für“

§ 8. Eichgebühren.

An Gebühren werden erhoben bei der Eichung

für jedes Thermoaräometer 2,— Mk.

„ „ Aräometer ohne Thermometer 1,50 „

bei blosser Prüfung für jede geprüfte Stelle

an der Thermometerscala 0,10 „

„ „ Aräometerscala 0,25 „

Sind bei der Eichung an einer der Scalen mehr als fünf Stellen geprüft worden, so wird für jede Stelle mehr ein Zuschlag nach den vorstehenden Sätzen berechnet.

B. Eichvorschriften für Messwerkzeuge für chemische Untersuchungen. (Chemische Messgeräte.)

§ 1. Zulässige Messwerkzeuge.

1. Messwerkzeuge ohne Eintheilung.

1. Messwerkzeuge für eine Maassgrösse.

- a) Kolben,
- b) Cylinder,

- c) Vollpipetten mit Ansaugrohr,
- d) Vollpipetten mit Fülleinrichtung (Ueberlaufpipetten, automatische Pipetten),
- e) Pyknometer (Dichtefläschchen, Dilatometer).
- 2. Messwerkzeuge für zwei Maassgrössen.
 - f) Kolben für Zähigkeitsmesser, Kolben für Zuckeruntersuchungen und ähnliche.

II. Messwerkzeuge mit Eintheilung.

- 1. Messwerkzeuge mit vollständiger Eintheilung.
 - g) Messgläser (Messcylinder),
 - h) Büretten (mit und ohne Fülleinrichtung),
 - i) Messpipetten,
 - k) Messröhren (Butyrometer und ähnliche).
- 2. Messwerkzeuge mit unvollständiger oder unterbrochener Eintheilung.
 - l) Messgläser mit und ohne Ausbauchung,
 - m) Büretten mit und ohne Ausbauchung,
 - n) Ueberlaufbüretten,
 - o) Messröhren mit und ohne Ausbauchung.

Der von den vorbezeichneten Messwerkzeugen anzugebende Raumgehalt kann sowohl durch eine in das trockene Messwerkzeug eingefüllte Wassermenge (Messwerkzeuge auf Einguss) als auch durch eine aus dem Messwerkzeug ausgeflossene Wassermenge (Messwerkzeuge auf Ausguss) verkörpert sein. Messwerkzeuge mit Abfluss müssen immer auf Ausguss, andere dürfen entweder auf Einguss oder auf Ausguss, Kolben und Cylinder auch auf Einguss und Ausguss eingerichtet sein. Kolben für Zähigkeitsmesser sollen auf Ausguss, solche für Zuckeruntersuchungen auf Einguss bestimmt sein.

Der Raumgehalt der Messwerkzeuge soll seinem Sollwerth entsprechen, wenn die Werkzeuge selbst eine Temperatur von 15° oder von 20° haben.

Allgemeine Vorschriften.

§ 2. Material.

Zulässig sind nur solche Materialien, die gegen chemische Einwirkungen hinreichend widerstandsfähig sind (Glas, Quarz u. s. w.).

§ 3. Gestalt und Einrichtung.

1. Die Messwerkzeuge sollen kreisförmigen Querschnitt haben, Marken dürfen sich nur auf cylindrischen und durchsichtigen Abschnitten befinden und müssen von dem Beginne irgend einer Ausbauchung oder Einziehung mindestens 5 mm entfernt sein.

2. Die Glasflächen müssen einen gleichmässigen Verlauf haben. Der Uebergang engerer in weitere Theile soll regelmässig und allmählich erfolgen.

3. Aufstellbare Messwerkzeuge sollen auf horizontaler ebener Unterlage fest und senkrecht stehen; ihr Boden darf mässig eingezogen sein.

4. Die Grenzmarken und Eintheilungsmarken sollen eingeätzt, eingerissen oder eingeschnitten und dürfen eingefärbt oder mit Email versehen sein. Sie müssen gleichmässig verlaufen, in Ebenen liegen, die mit der Achse des Messwerkzeugs einen rechten Winkel bilden, und sollen mindestens die Hälfte der Glaswand umfassen. Kürzere Marken sind nur zulässig, wenn besondere Vorrichtungen zur Sicherung der eindeutigen Ablesung vorhanden sind. Ablesungseinrichtungen dieser Art (Milchglasstreifen, spiegelnder Hintergrund u. dgl.) müssen mit dem Messwerkzeuge fest verbunden sein, ihre Breite darf ein Viertel des Umfanges des letzteren nicht überschreiten.

5. Bei getheilten Messwerkzeugen soll die Theilung gleichmässig und ohne ersichtlichen Fehler ausgeführt sein.

6. Die obere Begrenzung des Raumgehalts kann durch die Auslauföffnung, durch eine rings um das Geräth herumlaufende Marke oder einen Hahn, die untere Begrenzung in gleicher Weise oder durch den Boden des Gefässes geschehen. Bei

Pyknometern ist die obere Begrenzung auch durch einen Stöpsel, ein Thermometer o. dgl. zulässig.

7. Die Aus- und Ueberlaufspitzen müssen gerade sein. Ihre Mündung ist glatt zu gestalten, sie darf etwas eingezogen und, wo es die besondere Einrichtung erfordert (z. B. bei den Büretten nach Gay-Lussac), nach unten schräg abgeschliffen sein.

Stopfen (auch Thermometer, wenn sie als solche dienen) und Hähne müssen flüssigkeitsdicht eingeschliffen sein.

8. Fülleinrichtungen, die in das Innere des Maasskörpers hineinreichen oder selbsthätige Füllung bewirken, müssen mit dem Geräthe fest verbunden (eingeschmolzen u. dgl.) sein.

9. Der Raumgehalt der Messwerkzeuge auf Ausguss soll seinem Sollwerth entsprechen, wenn bei der Entleerung nur die unvermeidliche gleichmässige Benetzung der reinen Maasswände zurückgelassen wird. Als unvermeidliche Benetzung gilt diejenige, die zurückbleibt, wenn man

Messwerkzeuge mit Mündung (Kolben, Cylinder, Messgläser) beim Ausgiessen allmählich neigt, bis sie bei beendetem zusammenhängenden Ausfluss nahezu in senkrechter Lage sich befinden, und den letzten Tropfen abstreicht,

Messwerkzeuge mit Ablauf

- a) zur vollständigen Entleerung einer Maassgrösse (Vollpipetten u. dgl.), in senkrechter Stellung frei auslaufen lässt und nach beendetem zusammenhängenden Ausfluss abstreicht,
- b) zur Entleerung einer beliebigen durch Ablesung zu ermittelnden Flüssigkeitsmenge (wie Büretten, Messpipetten) wie unter a) verfährt und mit der Ablesung eine halbe Minute wartet.

10. Die Ablesung geschieht an der tiefsten Stelle des Flüssigkeitsspiegels.

§ 4. Bezeichnung.

1. Der Raumgehalt ist auf den Messwerkzeugen in Liter oder Bruchtheilen des Liters, in Milliliter oder Cubikcentimeter, entweder mit dem ausgeschriebenen Worte oder mit der entsprechenden Abkürzung, anzugeben.

2. Die Bezeichnung des Raumgehalts geschieht bei den Messwerkzeugen ohne Theilung auf der Mitte des Maasskörpers und bezieht sich auf den Raumgehalt des Messwerkzeugs bis zu seiner untersten Marke.

Bei Messwerkzeugen für zwei Maassgrössen mit zwei Marken ist ausserdem zwischen den beiden Marken der von ihnen abgegrenzte Raumgehalt anzugeben.

Es ist indessen bei diesen Messwerkzeugen auch zulässig, den von jeder der beiden Marken begrenzten Gesamttraumgehalt über oder unter der betreffenden Marke anzugeben. Die Bezeichnungen auf dem Maasskörper und zwischen den Marken fallen dann fort, und die unter Nr. 4 erwähnten Angaben werden zwischen die Marken gesetzt.

3. Auf den Messwerkzeugen mit Eintheilung erfolgt die Bezeichnung des Raumgehalts, indem der Ziffer der höchstbezahlten Marke die Angabe der Einheit hinzugefügt wird.

4. Bei den Messwerkzeugen mit Bezeichnung auf dem Maasskörper ist unter der Bezeichnung, bei denen mit bezifferter Eintheilung ist über der Eintheilung die Temperatur, bei der die Raumgehaltsangaben des Messwerkzeugs ihrem Sollwerth entsprechen sollen, in der Form 15 oder 20° aufzubringen. Daneben in gleicher Höhe ist anzugeben, ob das Messwerkzeug auf Einguss oder auf Ausguss eingerichtet ist. Die Angabe erfolgt entweder mit dem vollen Worte: „Einguss“, „Ausguss“ oder mit den Abkürzungen „Eing.“, „E.“, „Ausg.“, „A.“. Die auf Einguss oder Ausguss eingerichteten Messwerkzeuge sind unter der unteren Marke (auf Einguss) und über der oberen Marke (auf Ausguss) mit den entsprechenden Angaben zu versehen.

5. Ausserdem darf auf den Messwerkzeugen eine Geschäftsnummer, Name und Sitz eines Geschäftes und eine Fabrikmarke angebracht sein, sofern hierdurch weder die Begrenzungs- und Eintheilungsmarken, noch die Inhaltsbezeichnungen, die Bezifferungen und die sonstigen Angaben gestört werden.

§ 5.

Die Abweichungen von der Richtigkeit dürfen höchstens betragen:

I. Messwerkzeuge ohne Eintheilung.

1. Messwerkzeuge für eine Maassgrösse mit einer Marke.

Kolben auf Einguss

von mehr als . .		30	50	100	200	400	600	1000	1500	2000	3000	4000 cc
bis einschliessl. .	30	50	100	200	400	600	1000	1500	2000	3000	4000	5000 „
	0,02	0,03	0,075	0,11	0,15	0,18	0,22	0,3	0,4	0,7	1,2	1,8 cc

Bei Kolben auf Ausguss das Doppelte dieser Beträge.

Cylinder auf Einguss

von mehr als . .		30	50	100	200	400	600	1000	1500	2000	3000	4000 cc
bis einschliessl. .	30	50	100	200	400	600	1000	1500	2000	3000	4000	5000 „
	0,06	0,10	0,20	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0	6,0	9,0 cc

Bei Cylindern auf Ausguss das Doppelte dieser Beträge.

Vollpipetten mit Ansaugrohr oder mit Fülleinrichtung

von mehr als		2	10	30	50	100	150 cc
bis einschliesslich . .	2	10	30	50	100	150	250 „
	0,008	0,015	0,025	0,04	0,06	0,08	0,1 cc

Bei Vollpipetten von mehr als 250 cc dieselben Fehler wie für Kolben auf Einguss.

Pyknometer

von mehr als . .		10	25	50	75	100	150	200 cc
bis einschliesslich .	10	25	50	75	100	150	200	250 „
	0,005	0,008	0,010	0,013	0,015	0,018	0,020	0,025 cc

Bei Pyknometern mit eingeschliffenen Theilen dürfen durch verschiedenes Einsetzen dieser Theile keine grösseren Abweichungen entstehen, als der vierte Theil der Fehlergrenze beträgt.

2. Bei den Messwerkzeugen für eine Maassgrösse mit zwei Marken auf Einguss und Ausguss gilt für jeden der beiden Raumgehalte seine bes., nach den Vorschriften unter Nr. 1 zu bestimmende Fehlergrenze.

3. Bei den Kolben für zwei Maassgrössen mit zwei Marken gilt die Fehlergrenze für den durch die untere Marke abgegrenzten auch für den durch die obere Marke bestimmten Raumgehalt. Ausserdem darf der Fehler des von den beiden Marken eingeschlossenen Raumgehalts die Hälfte des für den Gesamt-raumgehalt zulässigen Fehlers nicht überschreiten.

II. Messwerkzeuge mit Eintheilung

(sowohl vollständiger wie unvollständiger oder unterbrochener).

Messgläser auf Einguss

von mehr als . .		5	10	30	50	100	200	400	600 cc
bis einschliesslich .	5	10	30	50	100	200	400	600	1000 „
	0,03	0,04	0,06	0,10	0,20	0,50	1,0	1,5	2,0 cc

Bei Messgläsern auf Ausguss das Doppelte dieser Beträge.
Büretten, Messpipetten, Messröhren

von mehr als		2	10	30	50	75 cc
bis einschliesslich	2	10	30	50	75	100 "
	0,008	0,02	0,03	0,04	0,06	0,08 cc

Ferner darf bei allen Messwerkzeugen mit Eintheilung der Fehler des von zwei Marken eingeschlossenen Raumgehalts nicht grösser sein als die Hälfte des für den Gesamttraumgehalt zulässigen Fehlers, falls dieser Theilraumgehalt die Hälfte des Gesamttraumgehalts nicht erreicht, und nicht grösser sein, als der für den Gesamttraumgehalt zulässige Fehler, wenn der Theilraumgehalt mindestens gleich der Hälfte des Gesamttraumgehalts ist.

§ 6. Stempelung.

1. Die Stempelung erfolgt bei allen Messwerkzeugen mit dem Präcisionsstempel, bei den Pyknometern ausserdem mit einem Stern neben dem Bandstempel. Sie geschieht in der Nähe der Bezeichnung des Gesamttraumgehalts, dicht neben, über oder unter ihr, ausserdem an den Begrenzungsmarken, sowohl denen, die einen Gesamttraumgehalt, als auch denen, die eine Eintheilung oben oder unten abschliessen, und an den Begrenzungshähnen. Ferner erhalten alle Begrenzungsspitzen (Ablaufspitzen, Ueberlaufspitzen), soweit sie zugänglich sind, einen Stempel möglichst nahe ihrer Mündung. Der Jahresstempel wird in der Regel dem Bandstempel in der Nähe der Bezeichnung beigelegt.

2. Messwerkzeuge, deren Raumgehalt durch Hähne oder Stopfen begrenzt wird, erhalten auf diesen und auf dem Maasskörper eine Nummer, und zwar die gleiche. Ragen Theile in den Maasskörper, so bekommen auch sie, soweit sie zugänglich sind, eine Nummer, die mit der auf dem Maasskörper übereinstimmt.

Besondere Vorschriften.

§ 7. I. Messwerkzeuge ohne Eintheilung.

1. Kolben und Cylinder dürfen beliebige Raumgehalte bis einschliesslich 5 l aufwärts haben. Die obere Abgrenzung ihres Raumgehalts geschieht durch einen um den Hals oder das Rohr herumlaufenden Strich, die untere durch den Boden des Gefässes. Die Strichmarke muss vom oberen Ende des Geräths mindestens 30 mm, vom Beginn der Ausbauchung des Maasskörpers mindestens 20 mm entfernt sein.

Da, wo der Strich angebracht ist, soll die innere Weite des Halses in der Regel für einen Raumgehalt bei

Kolben

von mehr als		25	50	200	500	1000	1500	2000	3000	4000 cc
bis einschliesslich	25	50	200	500	1000	1500	2000	3000	4000	5000 "
nicht mehr betragen als	6	10	12	15	18	20	25	30	35	40 mm

Cylindern

von mehr als		50	100	300	600	1000	1500	3000	4000 cc
bis einschliesslich	50	100	300	600	1000	1500	3000	4000	5000 "
nicht mehr betragen als	22	30	40	50	60	70	80	90	100 mm

Bei Kolben und Cylindern mit zwei Marken muss der obere Strich von der Mündung des Geräths mindestens 30 mm, bei Kolben dieser Art ferner der untere Strich von dem Beginne der Ausbauchung des Maasskörpers mindestens 20 mm abstehen.

Bei Kolben für zwei Maassgrössen darf der Hals zwischen den beiden Strichen ausgebaucht sein.

2. Vollpipetten mit Fülleinrichtung dürfen beliebige Maassgrössen bis einschliesslich 2 l aufwärts, Vollpipetten ohne Fülleinrichtung beliebige Maassgrössen bis einschliesslich 250 cc aufwärts enthalten. Bei Vollpipetten ohne Ueberlauf darf der Raumgehalt oben durch einen herumlaufenden Strich oder durch einen Hahn, unten durch die Mündung des Ablaufrohres, durch einen um dieses Rohr herumlaufenden Strich oder auch durch einen Hahn abgeschlossen werden. Bei Ueberlaufpipetten erfolgt die untere Begrenzung des Raumgehalts in gleicher Weise, die obere durch die Mündung des Ueberlaufrohres.

Bildet ein Strich die untere Begrenzung des Raumgehalts, so muss er sich bei Vorhandensein eines Ablasshahnes mindestens 10 mm über dem Hahne, sonst mindestens 5 mm über dem Beginne der Verjüngung des Ablaufrohres befinden. Ist der Raumgehalt oben durch einen Strich abgegrenzt, so muss dieser von dem aufgeblasenen Ende mindestens 20 mm entfernt sein; bei den Vollpipetten mit Ansaugrohr muss er von dessen oberem Ende mindestens einen Abstand von 100 mm haben. Das Ansaugrohr muss mindestens 120 mm lang sein.

Die innere Weite der Rohre darf bei den Vollpipetten nicht mehr als 6 mm betragen.

Bei Vollpipetten ohne Ablaufhahn soll die Auslauföffnung eine solche Weite haben, dass die Entleerung für einen Raumgehalt

	bei Vollpipetten jeder Art					bei Pipetten mit Füll- einrichtung		
von mehr als . . .		10	50	100	250	500	1000 cc	
bis einschliesslich	10	50	100	250	500	1000	2000 "	
in Secunden dauert	15 bis 20	22 bis 30	32 bis 40	45 bis 60	65 bis 80	90 bis 120	130 bis 180	

Für Vollpipetten mit Hahn gelten die gleichen Auslaufzeiten, wenn der Hahn ganz geöffnet ist.

3. Pyknometer dürfen beliebige Maassgrössen bis einschliesslich 250 cc aufwärts enthalten. Als untere Begrenzung des Raumgehalts gilt der Boden, als obere ein herumlaufender Strich, der sich auf einem vom Maasskörper ausgehenden oder in den Maasskörper eingeschliffenen Rohre befindet. Zulässig ist auch die Abgrenzung durch je einen Strich auf zwei Rohren dieser Art oder durch einen Strich auf einem Rohre und die Mündung eines zweiten Rohres, sowie durch den oberen Rand des Gefässes oder eines eingesetzten, capillar durchbohrten Stöpsels.

Pyknometer dürfen ein in den Messraum hineinreichendes Thermometer haben. Das Thermometer soll entweder in den Maasskörper eingeschmolzen oder flüssigkeitsdicht eingeschliffen sein, es darf nur nach Graden der hunderttheiligen Temperaturscala eingetheilt sein. Die Theilung soll in der Regel von 0° beginnen und nach Fünftel- oder Zehntelgraden fortschreiten.

4. Hilfstheilungen dürfen bei Kolben am Halse, bei Vollpipetten am Ansaugrohre, bei Pyknometern am Einstellrohr oder an den Einstellrohren angebracht sein. Die Theilung muss von der abgrenzenden Marke des Geräths beginnen und von dieser anfangend beziffert sein. Sie darf nach einer oder nach beiden Seiten fortschreiten. Bei Pyknometern darf die Bezifferung fehlen. Die Eintheilung ist in gleicher Weise auszuführen wie bei den Büretten, deren Inhalt dem Inhalte des durch die Grenzmarke und die letzte Marke der Hilfstheilung eingeschlossenen Stückes entspricht. Beträgt dieser Inhalt weniger als 1 cc, so soll die Eintheilung nach 0,01 oder 0,02 cc fortschreiten. Bei Pyknometern sind auch Theilungen in Millimeter und Decimaltheilen davon oder solche nach Cubikmillimetern zulässig.

Entspricht die Theilung derjenigen der Büretten, so gelten für sie die Fehlergrenzen, die für die Büretten von der Grösse des zwischen den Grenzmarken der

Eintheilung eingeschlossenen Raumgehalts festgesetzt sind. Die Eintheilungen an Pyknometern dürfen keine ersichtlichen Fehler zeigen.

II. Messwerkzeuge mit Eintheilung.

1. Eintheilungen sind zulässig nach

0,01	0,02	0,05 cc
0,1	0,2	0,5 „
1	2	5 „
10	20	50 „
100	200	500 „

Messröhren, die als Butyrometer bezeichnet sind, dürfen auch andere Eintheilungen haben, z. B. 80 Theilabschnitte auf 10 cc.

Der oberste Theilstrich soll vom oberen Ende des Geräths, der unterste Theilstrich, falls nicht der Boden des Geräths den Anfang der Theilung bildet, von dem Beginne der Verjüngung mindestens 20 mm entfernt sein.

Die Bezifferung erfolgt bei Eintheilungen in

0,01	0,1	1	10 cc an jedem Zehner-,
0,02	0,2	2	20 „ „ „ Fünfer-,
0,05	0,5	5	50 „ „ „ Zweier- oder Zehner-,
100	200	500	„ „ „ einzelnen Striche.

Auf andere Theilungen findet diese Bestimmung sinngemässe Anwendung.

Die bezifferten Striche müssen ganz um den Umfang des Messwerkzeuges gezogen sein. Ferner soll bei Bezifferung jedes Zweier- und jedes Zehnerstriches der Mittelstrich zwischen den beiden bezifferten Strichen etwa über drei Fünftel des Umfanges sich erstrecken. Die übrigen Striche sollen etwa die Hälfte des Umfanges einnehmen. Sind besondere Ablesungseinrichtungen vorhanden (§ 3, Nr. 4), so müssen die kürzesten Striche etwa ein Viertel, die Mittel- und die bezifferten Striche etwa drei Fünftel des Umfanges umfassen. — Der höchstbezifferte Strich muss gleichzeitig der Endstrich der Eintheilung sein. Der Abstand zweier benachbarten Striche darf, abgesehen von der im folgenden für Messgläser zugelassenen Ausnahme, nicht kleiner sein als 1 mm.

2. Messgläser sind zulässig mit einem Gesamttraumgehalte zwischen 5 und 1000 cc. Sie dürfen beliebige der oben angegebenen Eintheilungen haben, jedoch sollen die kleinsten Theilabschnitte bei Messgläsern für einen Raumgehalt

von mehr als		10	50	100	200	500 cc
bis einschliesslich	10	50	100	200	500	1000 „
nicht weniger betragen als	0,05	0,1	0,2	1	2	5 cc

Bei anders getheilten Messgläsern soll die Länge der ganzen Eintheilung bei einem Raumgehalte

von mehr als	5	10	30	50	100	200	400	600 cc
bis einschliesslich	5	10	30	50	100	200	400	600 „
nicht weniger betragen als	50	70	100	130	160	220	300	400

3. Büretten dürfen einen Gesamttraumgehalt bis einschliesslich 100 cc aufwärts haben. Ihre Eintheilung richtet sich nach ihrer Grösse, und zwar müssen sie haben bei einem Gesamttraumgehalte

von mehr als		2	10	25	50 cc
bis einschliesslich	2	10	25	50	100 „
kleinste Theilabschnitte von	0,01	0,02	0,05	0,1	0,1 cc
	0,02	0,05	0,1	0,2	0,2 „
		0,1	0,2		0,5 „
					1,0 „

Bei Büretten soll die Auslauföffnung eine solche Weite haben, dass bei völlig freiem Auslaufe die Entleerung bei einer Länge der Theilung

von mehr als	20	35	50	70 cc
bis einschliesslich	35	50	70	100 „
in Secunden dauert	25 bis 32	35 bis 45	45 bis 53	55 bis 67
				70 bis 90

4. Messpipetten und Messröhren sind zulässig mit einem Gesamttraumgehalte bis einschliesslich 100 cc aufwärts. Im Uebrigen gelten für beide Gattungen von Geräthen die gleichen Vorschriften wie für Büretten.

5. Bei allen Messwerkzeugen mit Eintheilung darf diese Theilung an einer Stelle oder an mehreren Stellen unterbrochen sein. An den Unterbrechungsstellen darf das Geräth sich ausbauchen.

Der Raumgehalt des ungetheilten Abschnitts darf nicht weniger betragen, als einer Erstreckung von mindestens 20 mm auf dem getheilten Abschnitte des Messwerkzeugs entspricht.

6. Unvollständige Theilungen sind nur zulässig
- a) bei Büretten in der Weise, dass der obere Theil der Eintheilung fortbleibt. Büretten dieser Art müssen durch ihre obere Mündung begrenzt sein (Ueberlaufbüretten),
 - b) bei Messröhren in der Weise, dass der untere Theil der Eintheilung, wie z. B. bei den Schüttelapparaten, fehlt.

Der ungetheilte Abschnitt darf ausgebaucht oder eingezogen sein, der eingetheilte Abschnitt muss sich dann an ihn in Form einer Röhre anschliessen. Der erste Strich der Theilung muss die Bezifferung tragen, die dem Inhalte des nicht eingetheilten Abschnitts entspricht.

§ 8. Eichgebühren.

	A für die Eichung oder Prüfung mit Stempelung		B für Prüfung ohne Stempelung	
	Mk.	Pfg.	Mk.	Pfg.
A. Messwerkzeuge ohne Eintheilung.				
1. Vollpipetten jeder Art				
bis 250 cc einschliesslich	—	40	—	30
grössere	—	60	—	50
2. Andere Messwerkzeuge mit einer Marke				
bis 2000 cc einschliesslich	—	40	—	30
grössere	—	60	—	50
3. Andere Messwerkzeuge mit zwei Marken				
bis 2000 cc einschliesslich	—	60	—	50
grössere	—	80	—	50
4. Pyknometer, das Pyknometer allein	—	80	—	50
das Thermometer	—	50	—	—
5. Jede Hilfstheilung besonders	—	20	—	20
B. Messwerkzeuge mit Eintheilung in jeder Grösse	1	—	—	50

Ausserdem werden für jedes eingereichte Messwerkzeug 10 Pfg. Abfertigungsgebühr und für die Ausstellung eines Prüfungsscheins mit Fehlerangabe für jedes gestempelte Messwerkzeug ebenfalls 10 Pfg. erhoben.

§ 9. Eichstellen.

Die Eichung der Messwerkzeuge für chemische Untersuchungen erfolgt durch die Kaiserliche Normal-Eichungscommission oder unter ihrer unmittelbaren Aufsicht durch Eichämter, die hierzu im Einvernehmen mit der Normal-Eichungscommission ermächtigt werden.

Berlin, den 2. August 1904.

Kaiserliche Normal-Eichungscommission.
v. Jonquières.

Beiträge zur Maassanalyse. G. Lunge (Z. angew. 1904, 225) bespricht die Apparate, Indicatoren, Alkalimetrie, Jodometrie und die Chamäleonlösung, — F. Raschig (das. S. 577) die Titerstellung, — L. Spiegel (das. S. 715) das Paranitrophenol als Indicatoren.

Entwurf einer Polizeiverordnung, betreffend den Verkehr mit verflüssigten und verdichteten Gasen in Preussen.

§ 1. Geltungsbereich der Verordnung.

Die gegenwärtige Polizeiverordnung erstreckt sich auf den Verkehr mit Kohlensäure, Ammoniak, Chlor, wasserfreie schweflige Säure, Chlorkohlenoxyd (Phosgen), Stickoxydul, Acetylen, Grubengas, Leuchtgas (auch Fettgas), Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Luft in verflüssigtem oder verdichtetem Zustande.

Auf kleine Mengen verflüssigter oder verdichteter Gase bis zu 100 cc einschliesslich finden die Bestimmungen dieser Verordnung keine Anwendung.

§ 2. Zulässiger Baustoff der Behälter für verflüssigte und verdichtete Gase.

Die nach § 1 unter diese Verordnung fallenden verflüssigten oder verdichteten Gase müssen in Behältern aus Schweisseisen, Flusseisen (Flussstahl) oder Formflusseisen (Stahlformguss oder Gussstahl), — Chlorkohlenoxyd und verdichtete Gase, deren Druck 20 Atm. nicht übersteigt, dürfen mit Ausnahme des Acetylen auch in kupfernen Behältern, verflüssigte Luft in Behältern von beliebigem Material, die jedoch nicht gasdicht verschlossen sein dürften, — befördert und aufbewahrt werden.

§ 3. Anforderungen an die Wandstärke und Beschaffenheit des Baustoffs der Behälter.

a) Flaschen. Die Wandstärken neuer, im Verkehr als „Flaschen“ bezeichneter eiserner Behälter für verflüssigte und verdichtete Gase sind so zu bemessen, dass ihre schwächste Stelle bei dem Probedruck (§ 4) nicht über 30 k auf das Quadratmillimeter beansprucht wird. Die aus der schwächsten Stelle der Wandungen und dem Probedruck zu berechnende Beanspruchung muss mindestens um ein Drittel unter der Streckgrenze liegen. Baustoff, dessen Streckgrenze höher als 45 k oder dessen Dehnung in einer der Faserrichtungen geringer als 12 mm bei 100 mm Zerreisslänge liegt, ist nicht zulässig. Als Streckgrenze gilt eine bleibende Längenänderung des Probestreifens über 0,002 der ursprünglichen Länge. Die Wandstärke der Behälter muss mindestens 3 mm betragen. — Die Behälter müssen vor ihrer Prüfung und Verwendung sorgfältig ausgeglüht werden.

Die Ermittlung der Streckgrenze und Dehnung erfolgt durch Zerreißproben aus den fertigen Flaschen. Letztere sind bei Schweisseisen in Gruppen von je 200, bei Flusseisen, Flussstahl, Formflusseisen oder Gussstahl nach Schmelzungsnummern gesondert bis zu 200 zur Abnahme zu stellen. Aus Restgruppen können neue Hauptgruppen bis zu 100 Stück gebildet werden. Aus jeder Gruppe von 200 oder weniger zur Abnahme gestellten Flaschen ist von dem Prüfenden eine Flasche für die Prüfungen auszuwählen. Diese besehen in der Ermittlung der geringsten Wandstärke durch Herstellung von Querschnitten in drei zur Längs-

richtung des Behälters senkrechten Ebenen, in der Vornahme von mindestens je einer Zerreissprobe in der Längs- und Querrichtung des Behälters und von Biegeproben.

Das Abtrennen der Probestreifen muss auf kaltem Wege durch schneidende Werkzeuge geschehen. Die Probestreifen sind erforderlichenfalls auf kaltem Wege vorsichtig gerade zu richten und an den Kanten sauber zu bearbeiten. Biegeproben dürfen an den Kanten etwas abgerundet werden. Die Streifen müssen sich bei der Biegeprobe um einen Dorn, dessen Durchmesser bei Längsstreifen gleich der zweifachen, bei Querstreifen gleich der vierfachen Blechdicke ist, kalt um 180° biegen lassen, ohne zu brechen. Auf der äusseren Seite dürfen sich in der Biegungsstelle höchstens Anfänge von Rissen zeigen.

Genügt eine der Proben nicht, erfolgt insbesondere das Zerreißen einer Probe ausserhalb des mittleren Drittels der Zerreisslänge, ohne die vorgeschriebene Dehnung zu erreichen, so ist der Prüfende befugt, eine Gegenprobe aus derselben Flasche zu entnehmen oder eine zweite Flasche aus derselben Gruppe für die zu wiederholenden Prüfungen auszuwählen. Falls dabei den Anforderungen nicht entsprochen wird, ist die Gruppe zurückzuweisen. Die abzunehmenden Flaschen müssen frei von erheblichen Walz- oder Ziehreifen und von fehlerhaften Stellen sein.

Die Flaschen dürfen erst gestempelt werden, nachdem sie der Druckprobe (§ 4) unterworfen worden sind und gemäss den Bestimmungen der §§ 5 und 6 zu keinen Beanstandungen Anlass gegeben haben.

b) Genietete oder geschweisste eiserne Behälter. Für genietete oder geschweisste eiserne Behälter darf nur geprüftes Flusseisen von 34 41 k/qmm Festigkeit bei mindestens 25 Proc. Dehnung oder geprüftes Schweisseisen mit einer Festigkeit von mindestens 33 k/qmm in der Quersäule bei 12 Proc. Dehnung und 35 k/qmm in der Längssäule bei 15 Proc. Dehnung verwendet werden. Die Ermittlung der Festigkeit und Dehnung erfolgt an Probestreifen von 200 mm Zerreisslänge. Die Prüfungsbescheinigungen von Werksingenieuren können mit Ermächtigung des Regierungspräsidenten widerruflich als Ausweis für die stattgefundene Festigkeitsprüfung anerkannt werden.

Die Behälter dürfen beim höchsten Arbeitsdruck (§ 4) nur mit $\frac{1}{3}$ ihrer Bruchfestigkeit beansprucht werden. Wandungen unter 3 mm sind nicht zulässig.

c) Kupferne Behälter. Soweit bei kupfernen Behältern Längs- oder Quernähte vorhanden sind, dürfen diese nicht ausschliesslich durch Löthung hergestellt werden. Die Zugfestigkeit des Kupfers darf bei nicht geprüftem Baustoff nicht über 22 k in Rechnung gestellt werden. Die Wandungen der Behälter dürfen beim höchsten Arbeitsdruck (§ 4) nur mit $\frac{1}{3}$ dieser Festigkeit beansprucht werden.

§ 4. Druckprobe der Behälter.

Jeder neue, für verflüssigte oder verdichtete Gase bestimmte, geschlossene Behälter ist, bevor er in den Verkehr gebracht werden darf, von einem Sachverständigen (§ 13) einer Prüfung mit Wasserdruck zu unterwerfen.

Als Probedruck muss bei verflüssigten Gasen, soweit ihr höchster Arbeitsdruck nicht höher als bei 15 Atm. Ueberdruck liegt, der doppelte Betrag des höchsten Arbeitsdrucks, in allen anderen Fällen 15 Atm. mehr als der höchste Arbeitsdruck angewendet werden. Als höchster Arbeitsdruck wird bei verflüssigten Gasen derjenige bezeichnet, welcher sich für eine Temperatur von 40° bei einer Ueberfüllung des Behälters von 5 Proc. aus der erlaubten Maximalfüllung (§ 8) berechnet. Hiernach beträgt der Probedruck für

	Atmosphären-Ueberdruck
flüssige Kohlensäure	190
„ schweflige Säure	12
flüssiges Nitroxydul	180
„ Ammoniak	30
„ Chlor	22
„ Chlorkohlenoxyd	30

Behälter für verdichtete Gase sind mit dem anderthalbfachen Betrage ihres Füllungsdrucks, jedoch mindestens mit einer Atmosphäre mehr zu prüfen.

Die Behälter müssen dem Probedruck widerstehen, ohne bleibende Veränderung der Form und Undichtigkeiten zu zeigen. Die Feststellung der Formveränderungen hat bei sog. Flaschen an einem mit der Druckvorrichtung zu verbindenden Messrohr zu erfolgen. Der Probedruck muss durch Einrichtungen hergestellt werden, die eine stossfreie Steigerung des Drucks ermöglichen.

Die Wasserdruckprobe aller im Verkehr befindlichen geschlossenen Behälter für verflüssigte und verdichtete Gase ist in regelmässigen Fristen zu wiederholen. Behälter für Chlor, schweflige Säure und Chlorkohlenoxyd dürfen nicht gefüllt werden, wenn seit der letzten Druckprobe mehr als zwei Jahre, Behälter für die übrigen verflüssigten oder verdichteten Gase, wenn seit der letzten Druckprobe mehr als vier Jahre verflossen sind. Die Wiederholung in kürzeren Fristen ist zulässig. Für die Höhe des Probedrucks bei den regelmässigen Druckproben sind dieselben Bestimmungen wie für erste Druckproben maassgebend.

§ 5. Ausrüstung der Behälter.

a) Flaschen müssen mit folgenden Einrichtungen versehen sein:

1. mit einer festaufgeschraubten Kappe zum Schutz der Absperrventile. Als Baustoff für die Kappen ist Schweisseisen, Flusseisen, Formflusseisen oder schmiedbarer Guss, bei kupfernen Versandtgefässen für Chlorkohlenoxyd auch Kupfer zulässig. Die Kappen sind mit einer Oeffnung zu versehen,

2. mit einer das Rollen verhindernden Vorrichtung, die nicht mit der Kappe verbunden sein darf,

3. an sichtbarer Stelle — in eingeschlagener oder erhabener Schrift — mit einer leicht leserlichen, dauerhaften Bezeichnung der Firma oder des Namens des Eigenthümers, der laufenden Fabriknummer des Behälters, dessen Leergewicht (einschliesslich Ventil, Schutzkappe oder Stopfen und Fusskranz), der Höhe des Probedrucks, dem Datum der letzten Prüfung nebst dem daneben anzubringenden Stempel des Sachverständigen; ausserdem mit der Bezeichnung der Art der einzufüllenden Gase, sowie der zulässigen Gase, sowie der zulässigen Füllung in Kilogramm (§ 8).

Bei den zu wiederholenden Prüfungen der Flaschen dürfen die alten Bezeichnungen nicht weggefeilt oder durch Hammerschläge beseitigt werden. Bezeichnungen, die bei den zu wiederholenden Prüfungen nicht erneuert zu werden brauchen, dürfen an dem etwa vorhandenen Schutzkranz des Flaschenhalses anstatt auf der Flasche selbst angebracht werden.

Die Angaben über das Leergewicht und zutreffendenfalls über die zulässige Füllung in Kilogramm sind bei der Abnahme neuer Flaschen von dem Prüfenden bei jeder einzelnen durch Verwiegung festzustellen, bei den wiederholten Prüfungen durch herausgreifende Vorwiegung von mindestens 10 Proc. der geprüften Flaschen.

Flaschen für Chlorkohlenoxyd dürfen anstatt mit Ventilen mit eingeschraubten Stopfen versehen werden, die jedoch so dicht schliessen müssen, dass sich der Inhalt des Gefässes nicht durch Geruch bemerkbar macht. Einer Schutzkappe bedürfen solche Flaschen nicht.

An Flaschen für Ammoniak dürfen andere Ventile als solche aus Schmiedeisen oder Stahl, an Flaschen für Acetylen Theile irgend welcher Art aus Kupfer oder kupferhaltigen Legierungen nicht verwendet werden.

An den Ventilen der Flaschen für Sauerstoff und andere oxydirende Gase soll verbrennliches Dichtungs- und Schmiermaterial möglichst ausgeschlossen werden.

b) Behälter anderer Art, abgesehen von denjenigen für flüssige Luft, sind mit einer dauerhaften Bezeichnung der Firma oder des Namens des Eigenthümers, einer laufenden Nummer, der Bezeichnung des einzufüllenden verflüssigten oder verdichteten Gases, gebotenen Falles der zulässigen höchsten Füllung in Kilogramm und des höchsten Füllungs- (Arbeits-) Drucks auf einem angelötheten oder angenieteteten Schilde zu versehen, das derart zu stempeln ist, dass es ohne Verletzung des Stempels nicht entfernt werden kann.

§ 6. Anschlussgewinde der Behälter.

Die Behälter und deren Absperrventile, sowie die Abfüllbehälter in den Fabriken zur Herstellung verflüssigter oder verdichteter Gase müssen mit Normalgewinde versehen sein, welches so beschaffen ist, dass Verwechselungen der Flaschen bei der Füllung thunlichst ausgeschlossen werden.

Behälter und Ventile für brennbare Gase wie Wasserstoff, Leuchtgas, Grubengas und Acetylen sind mit Linksgewinde des für Kohlensäure eingeführten Rechtsgewindes zu versehen. Die Behälter für alle übrigen Gase dürfen dasselbe Gewinde erhalten, wie es für Kohlensäure üblich ist, jedoch muss Chlor einen anderen Gewindedurchmesser erhalten.

§ 7. Bescheinigungen.

Ueber den Befund der ersten und jeder erneuten Prüfung der Behälter muss von dem zuständigen Sachverständigen eine Bescheinigung ausgestellt werden, aus welcher gleichzeitig die im § 5 vorgeschriebenen Angaben zu ersehen sind. Die jeweilig letzte Bescheinigung ist von dem Eigenthümer des Behälters oder von demjenigen, welcher die letzte Füllung bewirkt hat, aufzubewahren und den zuständigen Behörden auf Verlangen vorzulegen.

§ 8. Zulässige Füllung der Behälter.

Die zulässige höchste Füllung der Behälter beträgt bei verflüssigten Gasen:
für Kohlensäure und Stickoxydul 1 k Flüssigkeit für je 1,34 l Fassungsraum des Behälters,
für Ammoniak 1 k Flüssigkeit für je 1,86 l Fassungsraum des Behälters,
für Chlor 1 k Flüssigkeit für je 0,8 l Fassungsraum des Behälters,
für schweflige Säure und Chlorkohlenoxyd 1 k Flüssigkeit für je 0,8 l Fassungsraum des Behälters.

Vor jeder Neufüllung von Behältern ist durch Verwiegung und Oeffnen der Ventile festzustellen, dass sie völlig entleert sind. Werden bemerkenswerthe Unterschiede im Leergewicht festgestellt, die durch Entleerung und Reinigung des Behälters nicht beseitigt werden können, so sind die Behälter vor der Neufüllung dem Sachverständigen zur erneuten Feststellung des Leergewichts, etwaiger Abnutzungen und der zulässigen Füllung vorzulegen. Eine gründliche Reinigung des Flascheninnern ist auch dann stets auszuführen, wenn sich beim Schütteln der leeren Flaschen die Anwesenheit von festen Bestandtheilen bemerkbar macht, namentlich bei Flaschen für brennbare und oxydirende Gase.

Behälter für verdichtetes, gelöstes Acetylen müssen ganz mit einer zur Aufsaugung des Lösungsmittels geeigneten Masse gefüllt werden. Die Lösungsmittel dürfen nur in solcher Menge in die Flasche eingefüllt werden, dass die aufsaugende Masse nicht tropft. Vor der Füllung des Behälters mit Acetylen ist die Luft aus ihm zu verdrängen.

Verflüssigtes Acetylen darf nur insoweit in den Verkehr gebracht werden, als es die Bestimmungen über den Verkehr mit Sprengstoffen etwa gestatten.

Flaschen für verflüssigte Gase sind während ihrer Füllung zu verwiegen und zur Feststellung etwaiger Ueberfüllungen einer nachfolgenden Controlwägung zu unterziehen.

§ 9. Besondere Vorschriften für verdichtete Gase.

Behälter zur Aufnahme gasförmiger Kohlensäure und von Grubengas dürfen mit einem solchen Gasdruck in den Verkehr gebracht werden, dass der bei einer Temperatursteigerung bis zu 40° erreichte Höchstdruck 20 Atm. Ueberdruck nicht übersteigt. Jeder derartige Behälter muss mit einer Oeffnung, welche die Besichtigung der Innenwandung gestattet, einem Sicherheitsventil, Wasserablasshahn, einem Füll- bez. Ablassventil sowie mit Manometer versehen sein.

Verdichteter Sauerstoff, verdichteter Wasserstoff und verdichtetes Leuchtgas dürfen mit einem Druck von höchstens 200 Atm. in den Verkehr

gebracht werden. Sofern der Verkehr in Flaschen erfolgt, dürfen diese eine Länge von höchstens 2 m und einen lichten Durchmesser von höchstens 21 cm erhalten. Auf Verlangen der zuständigen Behörde muss der Nachweis über den in den Behältern vorhandenen Druck seitens des Absenders durch Anbringung eines richtig zeigenden Manometers erbracht werden.

Verdichtetes Acetylen darf mit einem 2 Atm.-Ueberdruck übersteigenden Druck nicht in Verkehr gebracht werden.

Gelöstes, in geeigneten porösen Massen aufgesaugtes Acetylen darf bis auf 10 Atm.-Ueberdruck verdichtet werden.

Verdichteter Sauerstoff darf höchstens mit 4 Vol.-Proc. Wasserstoff, verdichteter Wasserstoff mit höchstens 2 Vol.-Proc. Sauerstoff verunreinigt in den Verkehr gebracht werden.

Wenn Behälter mit verdichtetem Sauerstoff, Wasserstoff oder Leuchtgas in Kisten befördert oder aufbewahrt werden, so müssen diese die deutliche Aufschrift „verdichteter Sauerstoff“ u. s. w. tragen.

§ 10. Behandlung gefüllter Behälter.

Die mit verflüssigten oder verdichteten Gasen gefüllten Behälter dürfen nicht geworfen und weder der unmittelbaren Einwirkung der Sonnenstrahlen noch anderer Wärmequellen ausgesetzt werden. Der Einwirkung letzterer (Heizkörper, Öfen u. s. w.) sind sie durch hinreichende Entfernung oder Schutzwände zu entziehen. Das Lagern der gefüllten Behälter auf Fahrzeugen und Plätzen, an denen Menschen verkehren, ist nur statthaft, wenn die Behälter zeltartig mit einer Decke von Segeltuch oder mit einem hölzernen Kasten überdeckt sind.

Das Umfüllen von verflüssigten oder verdichteten Gasen in andere Behälter darf nicht unter Zuhilfenahme von offenem Feuer oder von Gasflammen, sondern nur durch Erwärmen mittels feuchter, heisser Tücher, im Wasser- oder Luftbade erfolgen, wenn Vorsorge getroffen ist, dass deren Temperatur nicht über 40° steigen kann.

Werden verflüssigte oder verdichtete Gase aus Versandtbehältern in geschlossene Gefässe übergeleitet, die nicht für den gleichen Druck gebaut sind wie die Versandtbehälter, so sind entweder Reducirventile zu verwenden, oder die Gefässe sind mit einem zuverlässigen Sicherheitsventil und Manometer zu versehen.

§ 11. Beförderung gefüllter Behälter.

Die Beförderung der mit verflüssigten oder verdichteten Gasen gefüllten Behälter auf Verkehrsmitteln, welche ganz oder theilweise zur allgemeinen Personenbeförderung dienen, ist verboten; ausgenommen sind Behälter mit verflüssigter Luft und Kohlensäureflaschen mit Sicherheitsvorrichtungen. Behälter mit Sauerstoff dürfen auf solchen Verkehrsmitteln befördert werden, wenn ihre Wandungen so bemessen sind, dass sie bei dem Füllungsdruck nicht über 7,5 k auf das Quadratmillimeter beansprucht werden. Jede zu solchen Zwecken benutzte Sauerstoffflasche muss mit einer Angabe über ihre Wandstärke und den zulässigen Füllungsdruck versehen sein. Die Sendung darf nur zuverlässigen Personen anvertraut werden, die mit einem Manometer ausgerüstet sein müssen. Bestehende polizeiliche Vorschriften für die Beförderung der Behälter auf Schiffen oder Eisenbahnen, die dem öffentlichen Verkehr dienen, werden hierdurch nicht berührt.

Fuhrwerke und Fahrzeuge, mit welchen gefüllte Behälter befördert werden, dürfen, abgesehen von der zur Ablieferung von Behältern an die Besteller erforderlichen Zeit, auf Strassen, Plätzen und Wegen nicht ohne Aufsicht gelassen werden.

§ 12. Anzeige über die Verwendung verflüssigter und verdichteter Gase.

Wer gewerbsmässig verflüssigte oder verdichtete Gase verwenden will, muss hiervon der Ortspolizeibehörde Anzeige erstatten.

Explosionsgefahr des Stickoxyduls. Nach Versuchen von Rasch (Z. Gase 7, 148) kann verdichtetes und verflüssigtes Stickoxydul zum thermischen Zerfall in Stickstoff und Sauerstoff gebracht werden und verhält sich in diesem Falle wie ein brisanter Sprengstoff. Freilich bedarf es zur Einleitung der Explosion eines besonders kräftigen Initialimpulses. Da es aber durch die neuerdings mit Sauerstoffgas durchgeführten Versuche feststeht, dass bei Gegenwart fester Partikel in der Flasche ein Funkenreissen innerhalb des Ventils eintreten kann, so wird man kaum Mittel angeben können, um den Explosionen des comprimierten endothermischen Stickoxyduls mit Sicherheit vorzubeugen. Es ist daher empfehlenswerth, unter diesen Umständen von der Compression des Stickoxyduls in Zukunft Abstand zu nehmen. Die Behörden müssten eingehend erwägen, ob verflüssigtes Stickoxydul nicht ebenso wie das verflüssigte Acetylen als Sprengstoff zu behandeln sei. Jedenfalls sei es zweckmässig, beim Abfüllen von Stickoxydul die zu entleerende Flasche nur im Wasserbad und nicht mit offener Flamme zu erwärmen und das Stickoxydul aus der mit dem Ventil nach oben gerichteten Flamme in die zu füllenden Gefässe überzutreiben.

Entwurf von Unfallverhütungs-Vorschriften gegen Vergiftung durch Arsenwasserstoff. Vorschriften für Arbeitgeber:

§ 1. Bei allen chemischen Processen, bei welchen durch Behandlung von Metallen und Metallverbindungen mit Säuren sich Arsenwasserstoff bilden kann, ist Vorsorge zu treffen, dass die schädlichen Gase mit Sicherheit abgeführt werden.

§ 2. Bei Zuführung der Materialien während des Ganges des Processes muss durch geeignete Vorrichtungen das Entweichen von Arsenwasserstoff in die Betriebsräume mit Sicherheit verhütet werden.

§ 3. Bei Processen, bei welchen freier Arsenwasserstoff in der Reaktionsmasse enthalten sein kann, muss vor Weiterverarbeitung durch Analyse festgestellt werden, dass freier Arsenwasserstoff darin nicht mehr enthalten ist. Als zuverlässige Analyse dafür ist folgende anzusehen: In einem Kölbchen wird ein kleiner Theil der Flüssigkeit, über welche ein Streifen Silbernitritpapier in den oberen leeren Raum eingehängt ist, erwärmt; färbt sich der Streifen nicht schwarz, so ist die Masse arsenfrei.

§ 4. Für die Apparate, welche zu den in § 1 gekennzeichneten Processen benutzt werden, ebenso für Säuretransportkessel, Montejus und Behälter für Säuren ist das Besteigen zwecks Reinigung oder Reparatur vor der Reinigung nur mit Schutzhelm, mit Luftzuführung von aussen, zulässig. Bei der Reinigung solcher Gefässe ist energische Wasserspülung anzuwenden; Schaufeln mit metallener Oberfläche dürfen dabei nicht gebraucht werden.

§ 5. Bei Entwicklung von Wasserstoff für Knallgasgebläse darf nur sogenannte arsenfreie Säure (mit höchstens 0,05 Proc. As) und bestes Handelszink verwendet werden.

Bekanntmachung (über den Versandt von Sprengstoffen) betreffend Aenderung des § 20 Abs. 2 und der Anlage B der Eisenbahn-Verkehrsordnung.
Vom 3. Februar 1904.

IX. Schwefeläther und Lösungen von Nitrocellulose in Schwefeläther, in Methylalkohol, in Aethylalkohol, in Amylalkohol, in Essigsäure, in Amylacetat, in Aceton, in Nitrobenzol oder in Gemengen dieser Flüssigkeiten, die Schwefeläther in grösseren Quantitäten enthalten, werden nur befördert: entweder

1. In dichten Gefässen aus starkem, gehörig vernietetem oder geschweisstem oder gefalztem Eisenbleche mit höchstens 500 k Inhalt, oder

in vollkommen dicht verschlossenen Gefässen aus Metall oder Glas von höchstens 60 k Bruttogewicht, deren Verpackung nachstehenden Vorschriften entspricht:

a) Werden mehrere Gefässe in einem Frachtstücke vereinigt, so müssen sie in starke Holzkisten mit Stroh, Heu, Kleie, Sägemehl, Infusorienerde oder anderen lockeren Substanzen verpackt sein.

b) Bei Einzelverpackung ist die Versendung der Gefässe in soliden, mit einer gut befestigten Schutzdecke sowie mit Handhaben versehenen und mit hinreichendem Verpackungsmaterial eingefütterten Körben oder Kübeln zulässig; die Schutzdecke muss, falls sie aus Stroh, Rohr, Schilf oder ähnlichem Materiale besteht, mit Lehm- oder Kalkmilch oder ähnlichen Stoffen unter Zusatz von Wasserglas getränkt sein.

2. Die Füllung von Blech oder anderen Metallgefässen darf bei 15 Grad Celsius nicht mehr als neun Zehntel des Rauminhaltes der Behälter ausmachen.

3. Wegen der Verpackung mit anderen Gegenständen vgl. Nr. XXXV.

4. Die Bestimmung des Abs. 1, Ziffer 2 und im Abs. 3 finden auch auf Zinkäthyl Anwendung, jedoch dürfen brennbare Stoffe zur Verpackung nicht benutzt werden.

III. In der Nr. XI wird am Ende des ersten Absatzes hinter Nr. IX eingeschaltet: „Abs. 1, Ziffer 2“.

IV. In Nr. XV wird

a) die Eingangsbestimmung folgendermaassen gefasst:

Flüssige Mineralsäuren aller Art, insbesondere Schwefelsäure, Vitriolöl, Salzsäure, Salpetersäure (Scheidewasser) mit einem spec. Gew. von weniger als 1,48 (wegen hochconcentrirter Säure vgl. Nr. XVII), sowie Chlorschwefel unterliegen nachstehenden Vorschriften:

b) in der Ziffer 1 als Abs. 3 beigelegt:

3. Bei Salpetersäure muss aus dem Frachtbriefe das spec. Gew. bei 15° zu ersehen sein. Fehlt eine solche Angabe im Frachtbriefe, so wird die Säure als hochconcentriert behandelt.

V. Nr. XVII Abs. 1 erhält folgende Fassung:

Auf den Transport von concentrirter Salpetersäure mit einem spec. Gew. von 1.48 und darüber, sowie von rother rauchender Salpetersäure finden die unter Nr. XV gegebenen Vorschriften mit der Maassgabe Anwendung, dass die Ballons und Flaschen in den Gefässen mit einem mindestens ihrem Inhalte gleichkommen- den Volumen getrockneter Infusorienerde oder anderer geeigneter trockenerdiger Stoffe umgeben sein müssen, es sei denn, dass die Ballons und Flaschen in eiserne Vollmantelkörbe eingesetzt und durch gut federnde, mit Asbest belegte Schliessen so gehalten werden, dass sie sich in den Körben nicht bewegen können. Die eisernen Mäntel müssen so beschaffen sein, dass der Inhalt des Ballons und Flaschen im Falle des Bruches nicht aus der Umschliessung herauslaufen kann.

VI. In der Nr. XIX Abs. 1 wird in der Klammer hinter „Schwefeläther“ gesetzt (vgl. Nr. IX).

VII. In der Nr. XXV Ia.

1. Der Eingang der Ziffer 1 Abs. 1 lautet:

1. Cyankalium und Cyannatrium in fester Form sind zu verpacken:

a) in starken, eisernen Fässern mit aufgeschraubten Deckeln und mit Rollreifen oder

b) in dichten, von festem, trockenem Holz gefertigten doppelten Fässern mit Einlagereifen oder in ebenso beschaffenen doppelten Kisten mit Umfassungsbändern. Die innern Behälter müssen u. s. w. wie bisher.

2. Der Abs. 2 der Ziffer 1 lautet:

2. Unter den vorstehenden Bedingungen des Abs. 1 b können auch u. s. w. wie bisher.

3. Der Abs. 3 der Ziffer 2 lautet:

3. Das Bruttogewicht eines Versandstückes mit Laugen darf 75 k nicht übersteigen. Die Beförderung ist nur in offenen Wagen zulässig.

4. Die lit. b in Ziffer 3 wird gestrichen und lit. c wird in b abgeändert.

VIII. In der Nr. XXXV und in dem Anhang zu Anlage B (Ziffer 1 lit. a und e) wird die Nr. VIII a gestrichen.

IX. In Nr. XXXV c wird eingefügt:

1. Hinter dem mit „Favier'schem Sprengstoffe“ beginnenden Absatze: Glückauf (Gemenge von Curcumawurzel, Kupferoxalat und Ammoniaksalpeter mit oder ohne Zusatz von Dinitrobenzol).

2. Vor „Thunderite“:

Sprengsalpeter (Gemenge von Natronsalpeter, Schwefel und Braunkohle).

3. Hinter dem mit „Westfalit“ beginnenden Absatze:

Gesteins-Westfalit B (Gemenge aus Ammoniaknitrat, Dinitrobenzol und Aluminiumpulver).

X. Die Nr. XL erhält folgenden vierten Absatz:

Die Verpackungsvorschriften im Absatz 1, sowie die Bestimmung im Absatz 2 finden auch auf Collodiumwolle, die mit mindestens 35 Proc. Alkohol angefeuchtet ist, Anwendung.

XI. Die Ziffer 1 der Nr. XLVII erhält folgende Fassung:

1. in vollkommen dichten und mit guten Verschlüssen versehenen Gefässen aus Schweisseisen, Flusseisen, Gussstahl, Blei oder Kupfer.

In Kraft treten:

1. Die Aenderung der § 20 am 1. März 1904.

2. Die Aenderung der Nummern XV und XVII der Anlage B am 1. April 1905.

Alle übrigen Bestimmungen sofort.

Die vom Reichs-Eisenbahnamt unter dem 15. August v. J. vorläufig verfügte Transporterleichterung für Cyankalium und Cyannatrium (R.-G.-Bl. S. 269 von 1903) tritt in Folge der neuen Bestimmungen unter XXVIa der Anlage B ausser Wirksamkeit.

Berlin, den 3. Februar 1904.

Kraftquellen der Industrie Deutschlands besprach Ferd. Fischer¹⁾. Die Industrie Deutschlands hat sich in den letzten 30 Jahren gewaltig entwickelt. Die gewerblichen Berufsgenossenschaften hatten im Jahre 1902 durchschnittlich rund 7 Millionen beschäftigte Betriebsbeamte und Arbeiter, denen 5710 Millionen Mk. Löhne gezahlt wurden. — Der Aussenhandel Deutschlands ist sehr bedeutend. Im Jahre 1901 wurden für 1133 Millionen Mk. Thiere, Wolle u. dgl. und thierische Nahrungsmittel eingeführt und für nur 209 Millionen Mk. ausgeführt, ferner für 1046 Millionen Mk. Getreide, Obst u. dgl. eingeführt und für 160 Millionen Mk. ausgeführt. Der Aussenhandel Deutschlands mit landwirthschaftlichen Producten ergab somit einen Fehlbetrag von rund 2 Milliarden Mk., während an Industrie-

1) Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung in Mannheim (gekürzt).

producten für etwa 1 Milliarde Mk. mehr aus- als eingeführt wurden. — Die Weltmachtstellung Deutschlands ist ohne Industrie nicht denkbar.

Die Kraftquellen der Industrie sind sehr mannigfaltig, obgleich sie alle auf die Sonnenenergie zurückzuführen sind.

Wird Zellstoff verbrannt: $C_6H_{10}O_5 + 6 O_2 = 6 CO_2 + 5 H_2O$, so werden für je 1 k Zellstoff 4200 w entwickelt. Umgekehrt müssen zur Bildung von 1 k Zellstoff: $6 CO_2 + 5 H_2O = C_6H_{10}O_5 + CO_2$ 4200 w gebunden werden, welche die Sonnenstrahlen liefern. Die aus den Pflanzen entstandenen Kohlen bilden daher gewaltige Vorräthe, aufgespeicherter Sonnenenergie, welche vor Millionen von Jahren durch eine üppige Pflanzenvegetation gebunden wurde.

Die Förderung von Brennstoffen in Deutschland betrug im Jahre 1901 108 539 000 t Steinkohlen, 44 480 000 t Braunkohlen und 44 000 t Erdöl im Gesamtwerthe von 1128 Millionen Mk. An einen Wiederersatz dieser fossilen Brennstoffe ist leider nicht zu denken. Der grösste Theil dieser gewaltigen Masse aufgespeicherter Sonnenenergie wird von der Industrie verbraucht. — Die in Deutschland vorhandenen Dampfkessel erfordern jährlich etwa 35 Millionen Tonnen Steinkohlen und 20 Millionen Tonnen Braunkohlen, die Eisenindustrie rund 15 Millionen Tonnen Steinkohlen. Steinkohlen sind erforderlich für den gewaltigen Verkehr auf den 53 000 km Eisenbahnen Deutschlands; 1840 hatte Deutschland erst 549 km Eisenbahnen. Grosse Mengen von Kohlen erfordern auch die Dampfschiffe. Kohlen werden ferner verbraucht zur Herstellung von Kraftgas, Leuchtgas, zum Schmelzen von Erzen, Metallen, Glas, zum Brennen von Thonwaaren und allgemein zur Entwicklung von Wärme und mechanischer Kraft. — Die Kohlen liefern aber nicht allein Kraft, Wärme und Licht, die chemische Industrie hat es auch verstanden, aus denselben ausserordentlich wichtige Producte zu erzeugen. Die Braunkohlenschweelerei liefert Paraffin und Oele, die Leuchtgasfabrikation und die Kokerei geben als Nebenproducte Ammoniak, Cyan und Theer, den Rohstoff der Theerfarbenindustrie. — Von der gegenwärtig von der Sonne gespendeten Energie wird nur ein ausserordentlich geringer Theil als Wasserkraft gewonnen, in Deutschland etwa 100 000 Pf., welche mit stündlich 40 t Kohlen, oder jährlich bei 300 Arbeitstagen und durchschnittlich täglich 16 Stunden Arbeitszeit mit 200 000 t Kohlen geliefert werden könnten. — Die Verwendung von Wind für Kraftmaschinen ist naturgemäss sehr gering. — 1 ha Waldfläche liefert im Durchschnitt jährlich 3500 k Holz, die 14 Millionen ha Wald in Deutschland also 50 Millionen Tonnen Holz, entsprechend etwa 25 Millionen Tonnen Kohlen. 1 qm Wald liefert also 0,35 k Holz von 1400 w Brennwerth-Sonnenwärme. — Im Jahre 1903 lieferte 1 ha Kartoffelfeld im Durchschnitt 4560 k Stärke, 1 qm also 0,456 k, entsprechend 1900 w; 1896 aber nur 0,39 k Stärke von 1640 w, 0,45 k Stärke liefern 0,25 k Alkohol von 1750 w. Da zur Herstellung von 1 k Alkohol 0,6 bis 2,5 k Kohlen verbraucht werden, der

Kartoffelbau aber auch schon menschliche und thierische Arbeit erfordert, so kann von einer Ausnutzung der Sonnenenergie durch Spiritusbrennerei und Spiritusmotoren nicht die Rede sein, sondern nur von einer Umwerthung. — Der Mensch als Kraftquelle kann mit einer Maschine verglichen werden. Der Wärmewerth der Nahrungsmittel eines erwachsenen Menschen ist meist 3000 bis 3500 w, erreicht aber u. U. selbst 4500 w ¹⁾. Bei achtstündiger angestrenzter Arbeit leistet der Mensch secundlich etwa 4,7 mk mechanische Arbeit, somit täglich 127 000 mk, entsprechend 300 w, oder nicht ganz 0,5 Stundenpferd. Die übrige in den Nahrungsmitteln aufgespeicherte Sonnenwärme wird wesentlich zur Erhaltung der Temperatur, Verdauungsarbeit, Athmung u. dgl. verbraucht, vergleichbar mit dem Leerlauf einer Maschine. Uebrigens gleicht das ganze Leben mancher Menschen einem solchen Leerlauf, da sie überhaupt keine nutzbare Arbeit liefern. — Das mechanische Aequivalent der geistigen Arbeit ist nicht bekannt; wenn diese Grösse auch für die meisten Menschen so gering sein wird, dass sie rechnerisch nicht in Betracht kommt, so wird doch ein angestrengt geistig arbeitender Mensch verhältnissmässig wenig mechanische Arbeit liefern können und umgekehrt. — Die Kosten von 100 Pferdekraftstunden betragen demnach etwa:

200 Arbeiter, je 2,5 Mk.	500 Mk.
10 Pferde, einschliessl. Wartung	50 „
Gas- oder Dampfmaschine	3 bis 5 „

Menschenkraft ist also 100mal so theuer als Maschinenkraft. — Die Forderung nach Verkürzung der Arbeitszeit und gleichzeitig erhöhtem Lebensgenuss ist ein schreiender Widerspruch, wenn nicht die verminderte Quantität durch bessere Qualität der Arbeit ausgeglichen, die Menschenarbeit veredelt wird. Dieses kann dadurch geschehen, dass die mechanische Arbeit möglichst auf Maschinen übertragen wird, und dass die Arbeitsverfahren verbessert werden, was eben eine erhöhte wissenschaftliche Thätigkeit erfordert. Welche Erfolge auf diese Weise erzielt werden können, zeigt z. B. folgende Zusammenstellung der Betriebsergebnisse der Zuckerfabriken Deutschlands: siehe Tabelle S. 543.

Zur Herstellung von Zucker ist somit jetzt nur noch $\frac{1}{10}$ der Arbeiter erforderlich als vor 30 Jahren. — Es ist somit nicht die rohe Gewalt, nicht die „schwielige Faust“ des Arbeiters, von welcher das Gedeihen der Industrie abhängt, sondern das Wissen und technische Können der Fabrikleiter, der Chemiker und der Ingenieure, welche dem Arbeiter den geeigneten Platz anweisen, wo er seine Fähigkeiten bethätigen kann. — Ein Beispiel hierfür zeigt uns Asien. China mit seinen 350 Millionen Einwohnern hat eine ungeheure Zahl von Arbeitern und dazu die grössten Kohlenlager der Welt und doch nur ganz unbedeutende Industrie,

1) Vgl. E. v. Leyden: Handbuch der Ernährungstherapie (Leipzig 1897) S. 147.

Betriebsjahr	Verarbeitete Rüben t	Zuckererzeugung		Dampfmaschinen		In einer 12stünd. Arbeitschicht wurden Rüben verarbeitet t	Zur Herstellung von 1 k Zucker erforderliche Rüben k
		Gesamt t	Durchschnitt in einer Fabrik t	Zahl	mit zusammen Pferdekr.		
1839/40	220 282	12 660	82	—	—	—	17,4
49/50	576 284	42 374	286	—	—	—	13,6
59/60	1 719 966	145 960	569	—	—	—	11,8
71/72	2 250 918	186 442	599	1 921	18 162	35	11,9
76/77	3 550 037	289 423	882	2 370	24 923	50	12,3
81/82	6 271 948	599 722	1 748	3 046	35 476	82	10,5
86/87	8 306 671	985 629	2 458	4 276	58 770	114	8,4
91/92	9 488 002	1 144 368	2 840	4 879	68 691	145	8,3
96/97	18 720 930	1 738 885	4 358	5 446	105 788	200	7,9
1901/02	16 012 867	2 182 361	5 525	5 789	184 567	245	7,3

weil die wissenschaftlich gebildeten Chemiker und Ingenieure fehlen. Sollte aber die Intelligenz des kleinen Japan auf China übergehen, dann würde allerdings die „gelbe Gefahr“ in Erscheinung treten, welche unsere Ausfuhr nach dort empfindlich schädigen würde. Das wirksamste Mittel gegen diese gelbe Gefahr, aber auch gegen die polternde „rothe Gefahr“ und die schleichende „schwarze Gefahr“ ist umfassende wissenschaftliche Bildung, besonders eifrigste Pflege der Naturwissenschaften in ihrer Anwendung auf Leben und Industrie. (Vgl. Z. angew. 1904.)

Neue Bücher ¹⁾.

Bertelsmann: Der Stickstoff der Steinkohle. (Stuttgart, F. Enke.) Pr. 2,4 Mk.

H. Becker: Die Metallurgie der Alkalimetalle. (Halle, W. Knapp.) Pr. 6 Mk.

Nach kurzer Besprechung der chemischen Verfahren werden ausführlich die elektrolytischen und die elektrothermischen Verfahren eingehend und kritisch besprochen. Das Buch ist mit Sachkenntniss geschrieben und kann bestens empfohlen werden.

R. Blochmann: Luft, Wasser, Licht und Wärme. 2. Aufl. (Leipzig, B. G. Teubner.) Pr. 1,25 Mk.

Der Zweck der kleinen Schrift, den Laien in das Gebiet der Chemie einzuführen, wird sehr gut erreicht.

J. Brand: Technische Untersuchungsmethoden zur Controlle des Dampfbetriebes. (Berlin, J. Springer.) Pr. 6 Mk.

A. Buss: Wägebuch. (Selbstverlag.)
Praktisch.

A. Bredtschneider und K. Thumm: Die Abwasserreinigung in England, Heft 3 der Mittheilungen aus der Kgl. Prüfungsanstalt für Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung zu Berlin. (A. Hirschwald, Berlin.)

N. Caro, A. Ludwig und J. H. Vogel: Handbuch für Acetylen. (Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn.) Pr. 29 Mk.

S. Cowper-Coles: Elektrolytisches Verfahren zur Herstellung parabolischer Spiegel; deutsch von E. Abel. (Halle, W. Knapp.) Pr. 1 Mk.
Beachtenswerth.

H. Danneel: Die Elektrochemie und die Metallurgie der für die Elektrochemie wichtigen Metalle auf der Industrie- und Gewerbe-Ausstellung in Düsseldorf. (Halle, W. Knapp.) Pr. 6 Mk.

Diese vermehrte Auflage des in der Zeitschrift für Elektrochemie erschienenen Berichtes ist lobenswerth.

1) Der leichteren Uebersicht wegen werden alle Bücher, welche dem Verf. des Jahresberichtes nicht eingeschickt wurden und die, welche nicht besonders empfehlenswerth sind, lediglich mit Titel angeführt.
F. Fischer.

H. Danneel: Jahrbuch der Elektrochemie, Berichte über die Fortschritte des Jahres 1902. (Halle, W. Knapp.) Pr. 24 Mk.
Empfehlenswerth.

L. Darapsky: Enteisung von Grundwasser. (Leipzig, F. Leineweber.)

Die lesenswerthe Schrift ist ein Sonderabdruck aus der Zft. „Gesundheit“.

L. Darmstaedter und Du Bois-Reymond: 4000 Jahre Pionier-Arbeit in den exacten Wissenschaften. (Berlin, J. A. Stargardt.)

W. Demel: Chemische Analysen schlesischer Minerale. 2. Aufl. (Troppau, A. Drechsler.)

Die Analysen sind beachtenswerth.

E. Donath: Der Graphit. (Leipzig u. Wien, Fr. Deuticke.)

Eine sehr eingehende, vortreffliche Beschreibung der Eigenschaften des Graphites, seine Gewinnung, Verarbeitung und Verwendung.

G. Erlwein: Ueber Trinkwasserreinigung durch Ozon und Ozonwasserwerke. (Leipzig, Leineweber.)

R. Escales: Die Explosivstoffe. 1. Th. das Schwarzpulver. (Leipzig, G. Fock.)

P. Ferchland: Die elektrochemische Industrie Deutschlands. (Halle, W. Knapp.) Preis 2,5 Mk.

Eine nennenswerthe elektrochemisch organische Industrie gibt es noch nicht. Die Verwendung der Elektrizität in der unorganischen chem. Industrie wird kurz, aber übersichtlich, vielfach kritisch besprochen; besonders dankenswerth sind die geschichtlichen Entwicklungen, Erfolge und Misserfolge der einzelnen Verfahren. Die kleine Schrift sei bestens empfohlen.

F. Fitz-Gerald: Carborundum; deutsch von M. Huth. (Halle, W. Knapp.) Pr. 2 Mk.

Verf. beschreibt anschaulich Herstellung, Eigenschaften und Anwendung des Carborundum, besonders an den Niagarafällen; die kleine Schrift ist recht gut.

F. Fitz-Gerald: Künstlicher Graphit; deutsch von M. Huth. (Halle, W. Knapp.) Pr. 3 Mk.

In der kleinen Schrift wird die Herstellung von künstlichem Graphit, besonders nach dem Verfahren von Acheson aus Siliciumcarbid, Petroleumkoks und Anthracit sachgemäss geschildert, ferner die Eigenschaften desselben.

R. Frühling: Anleitung zur Ausführung der wichtigsten Bestimmungen bei der Boden-Untersuchung. 2. Aufl. (Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn.) Pr. 3 Mk.

Die Anleitung ist jedem Chemiker, der solche Untersuchungen auszuführen hat, bestens zu empfehlen.

P. Gerdes: Der angehende und praktische Elektrochemiker. (Leipzig, A. Felix.)

E. Günther: Die Darstellung des Zinks auf elektrolytischem Wege. (Halle, W. Knapp.) Pr. 10 Mk.

Ausführliche Besprechung der bis jetzt gemachten Vorschläge, Zink elektrolytisch zu gewinnen. Da überall die Quellen angegeben sind, so ist das Buch jedem zu empfehlen, der sich mit dieser Frage beschäftigt.

E. Hausbrand: Verdampfen, Condensiren und Kühlen. 3. Aufl. (Berlin, Jul. Springer.)

A. Hausding: Handbuch der Torfgewinnung und Torfverwerthung. 2. Aufl. (Berlin, P. Parey.) Pr. 15 Mk.

F. Heise: Sprengstoffe und Zündung der Sprengschüsse mit besonderer Berücksichtigung der Schlagwetter- und Kohlenstaubgefahr auf Steinkohlengruben. (Berlin, Jul. Springer.)

E. Heyn: Die Metallographie im Dienste der Hüttenkunde. (Freiberg, Craz & Gerlach.) Pr. 1 Mk.

A. Hilger und Th. Dietrich: Jahresbericht über die Fortschritte auf dem Gesamtgebiete der Agriculturchemie für 1903. (Berlin, P. Parey.) Pr. 26 Mk.

Gut wie immer.

A. Just: Die analytischen Reactionen der technisch-wichtigen Elemente. (Wien, A. Hartleben.) Pr. 2,8 Mk.

Es gibt sehr viel bessere Anleitungen zur Analyse.

A. v. Kalecsinsky: Die Mineralkohlen Ungarns. Budapest 1903.)

P. Klemm: Handbuch der Papierkunde. (Leipzig, Th. Grieben.) Pr. 7,5 Mk.

H. Köhler: Chemie und Technologie der natürlichen und künstlichen Asphalte. (Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn.) Pr. 15 Mk.

Durchaus gut.

P. Krische: Wie studirt man Chemie? (Stuttgart, W. Violet.)

Das Buch soll denen, die zum Studium der Chemie neigen, das Wesen der Chemie und des chemischen Studiums erläutern und solchen, die sich bereits mit dieser Wissenschaft befassen, nützliche Fingerzeige geben. — Das ist der Fall; das Buch verdient daher Beachtung der betheiligten Kreise. — Das Buch ist Prof. F. Fischer gewidmet, der allerdings nicht Allem zustimmt.

N. A. Kwjatkovsky: Anleitung zur Verarbeitung der Naphta und ihrer Producte; deutsch von M. A. Rakusin. (Berlin, Jul. Springer.) Pr. 4 Mk.

Eine vortreffliche Darstellung der in Russland üblichen Verfahren zur Verarbeitung des Erdöles, Untersuchung und Beurtheilung von Leuchtölen, Schmierölen, Verarbeitung der Laugen u. s. w. Die kleine Schrift ist bestens zu empfehlen.

**Komitee des Allgemeinen Bergmannstages: Die Mineral-
kohlen Oesterreichs.** (Leipzig, Fr. Deuticke.) Pr. 25 Mk.

**A. Ledebur: Das Roheisen, mit besonderer Berücksichtigung
seiner Verwendung für die Eisengiesserei.** (Leipzig, A. Felix.)
Pr. 4 Mk.

**H. Leymann: Die Verunreinigung der Luft durch gewerb-
liche Betriebe.** (Fischer, Jena.)

E. von Lippmann: Die Chemie der Zuckerarten. 3. Aufl.
(Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn.) Pr. 30 Mk.

Weitaus die beste und vollständigste Bearbeitung der Chemie der Zucker-
arten, die jemals veröffentlicht ist.

G. Lunge: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden.
5. Aufl. (Berlin, Jul. Springer.)

Der vorliegende erste Band enthält besonders werthvolle Bearbeitungen von
G. Lunge (Säuren, Sulfate, Soda, Chlor, Thonerde), F. Fischer (Gasanalyse,
Brennstoffe), Tietjens (Kalisalze), Schoch (Mörtel), Dümmeler (Thonwaaren),
Freundenberg (Cyanverbindung) u. A.; das vortreffliche Buch sei allen Unter-
suchungslaboratorien bestens empfohlen.

Der zweite Band bietet besonders die vortrefflichen Bearbeitungen von
Lunge: Calciumcarbid und Acetylen, Pufahl: Metalle, Guttman: Spreng-
stoffe, Jettel: Zündwaaren, Köhler: Steinkohlentheer, Gnehm: Anorganische
Farbstoffe.

**O. Marr: Die neueren Kraftmaschinen, ihre Kosten und ihre
Verwendung.** (München, R. Oldenbourg.) Pr. 3 Mk.

Ein sehr zeitgemässes Buch, da ja die Beschaffung billiger Maschinenkraft
auch für die chemische Industrie sehr wichtig, zuweilen geradezu Lebensfrage ist.
Die Bearbeitung ist sachgemäss.

**Berthold Menasch: Der elektrische Lichtbogen bei Gleich-
und Wechselstrom und seine Anwendungen.** (Berlin, Jul. Springer.)

**Th. Meyer: Das Tangential-Kammersystem für Schwefel-
säurefabrikation.** (Offenbach, A. Forger.)

Zusammenstellung der Vorzüge der sog. Tangentialkammer vor der
älteren Form.

**H. Moissan: Eintheilung der Elemente; deutsch von Th.
Zettel.** (Berlin, M. Krayn.) Pr. 2 Mk.

Die kleine Schrift wird Theoretikern willkommen sein, sie bietet aber auch
dem Technologen Beachtenswerthes.

R. Müller: Untersuchungen über Gips. (Berlin, Thon-
industrie.) Pr. 2 Mk.

**W. Nernst und A. Schönflies: Einführung in die mathe-
matische Behandlung der Naturwissenschaften.**
4. Aufl. (München, R. Oldenbourg.) Pr. 11 Mk.

Dieses kurzgefasste Lehrbuch der Differential- und Integralrechnung mit
besonderer Berücksichtigung der Chemie ist Studirenden zu empfehlen.

B. Neumann: Die Metalle, Geschichte, Statistik. (Halle, W. Knapp.) Pr. 16 Mk.

A. J. v. Oettingen: Poggendorff's biographisch-literarisches Handwörterbuch zur Geschichte der exacten Wissenschaften. (Leipzig, J. A. Barth.)

Der vorliegende 4. Band ist bis zur 21. Lieferung fortgeschritten; das Handwörterbuch ist bekanntlich vorzüglich. (Vgl. J. 1903, S. 559).

W. Pfanhauser: Die Galvanoplastik. (Halle, W. Knapp.) Pr. 4 Mk.

Verf. behandelt eingehend vorwiegend die Reproduktionsverfahren, soweit sie im Dienste der Kunst und der damit zusammenhängenden Industrie für die Galvanoplastik von Bedeutung sind. Die Schrift ist recht empfehlenswerth.

H. Rasch: Die Zündungen durch verdichteten Sauerstoff und die Explosionsgefahr des Stickoxyduls. (Weimar, C. Steinert.) Pr. 1,1 Mk.

Die kleine Schrift ist recht beachtenswerth.

P. Rohland: Der Stuck- und Estrichgips. Physikalisch-chemische Untersuchungen. (Leipzig, Quandt & Händel.)

P. Rohland: Der Portlandcement vom physikalisch-chemischen Standpunkte. (Leipzig, Quandt & Händel.)

Beide Schriften sind weitere Ausführungen der auch im „Jahresberichte“ angeführten Erörterungen und Hypothesen des Verf., die Freunden der physikalischen Chemie willkommen sein werden.

Sammlung Götschen:

G. Lunge: Technisch-chemische Analyse.

G. Rauter: Anorganische chemische Industrie. 3 Bändchen. (G. J. Götschen, Leipzig.) Pr. je 0,8 Mk.

O. Röhm: Die Maassanalyse.

O. Schmidt: Metalloide.

Zweckentsprechend.

A. Schmidtman und C. Günther: Mittheilungen aus der Kgl. Prüfungsanstalt für Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung zu Berlin. (A. Hirschwald, Berlin.)

C. Schnabel: Handbuch der Metallhüttenkunde. Bd. 2. 2. Aufl. (Berlin, Jul. Springer.)

J. Schilling: Das Vorkommen der „seltenen Erden“ im Mineralreiche. (München, R. Oldenbourg.) Pr. 12 Mk.

Die „seltenen Erden“, neuerdings oft Edelerden genannt, haben durch die Entwicklung der Beleuchtungstechnik auch eine sehr grosse technische Bedeutung erlangt. Vorliegende fleissige, überaus vollständige Zusammenstellung, mit den betr. Literaturangaben verdient daher die weiteste Verbreitung.

S. Schott: Kapitalanlage. Anleitung zu zweckmässiger und vortheilhafter Vermögensverwaltung für alle Stände. (Freiburg, P. Waetzel.) Pr. 1 Mk.

Die kleine Schrift verdient die weiteste Verbreitung.

H. Schreib: Die Fabrikation der Soda nach dem Ammoniakverfahren. (Berlin, Jul. Springer.) Pr. 9 Mk.

In Deutschland werden jährlich etwa 300 000 t Ammoniaksoda im Werthe von 30 Millionen Mark hergestellt. Der Verf. gibt nun auf Grund eigener Erfahrung eine gründliche Darstellung der Geschichte des Ammoniakverfahrens, des Kalkbrennens, Herstellung der ammoniakalischen Lösung, Fällen des Bicarbonates, Trennung und Weiterverarbeitung desselben und der Laugen, Betriebsaufsicht u. s. w. Das vortreffliche Buch ist aus der Praxis für die Praxis geschrieben, verdient daher die allgemeinste Beachtung.

H. Schreib: Wasserpilze und Kalkreinigung, zwei Punkte der Abwasserfrage. (M. Krayn, Berlin.)

J. Seyffart: Kesselhaus- und Kalkofencontrole auf Grund gasometrischer, calorimetrischer Untersuchungen. (Magdeburg, Schallehn & Wollbrück.) Pr. 8 Mk.

Einseitig und theuer.

Thonindustrie-Kalender für 1905. (Berlin, Thonindustriezeitung.)

Die Vorzüge dieses beliebten Kalenders sind bekannt.

T. Ulke: Die elektrolytische Raffination des Kupfers; deutsch von V. Engelhardt. (Halle, W. Knapp.) Pr. 8 Mk.

Die bekannten Namen des Verfassers und des Uebersetzers bürgen von vorn herein für eine gute, sachgemässe Bearbeitung. Nach einer Einleitung werden die elektrolytischen Kupferhütten in den Ver. Staaten, Grossbritannien, Deutschland, Oesterreich, Frankreich und Russland beschrieben; dann folgen Anlage- und Betriebskosten — alles vortrefflich.

A. Wencelius: Analytische Methoden für Thomashüttenlaboratorien. (Berlin, Jul. Springer.)

H. Wichelhaus: Populäre Vorlesungen über chemische Technologie. 2. Theil. (Berlin, G. Siemens.)

Der vorliegende 2. Theil behandelt die mineralischen Farbstoffe, Stärke, Dextrin, Zucker, Alkohol, Bier und Aetherische Oele, alles in bekannter vortrefflicher Weise.

A. Wolfrum: Die Methodik der industriellen Arbeit als Theilgebiet der Industriekunde bez. der technischen Chemie. (Stuttgart, F. Enke.)

Sonderbare Darstellung.

S t a t i s t i k.

Bergwerks-, Salinen- und Hütten-Erzeugnisse im Deutschen Reich (einschl. Luxemburg).

Gewinnung der einzelnen Bergwerks-Erzeugnisse (Menge in t):

Arten der Erzeugnisse	1895	1900	1901	1902	1903
Mineralkohlen und Bitumen.					
Steinkohlen . . .	79 169 276	109 290 237	108 539 444	107 473 933	116 637 765
Braunkohlen . . .	24 788 863	40 498 019	44 479 970	43 126 281	45 819 488
Graphit	3 751	9 248	4 435	5 023	3 720
Asphalt	59 563	89 685	90 193	88 374	87 454
Erdöl	17 051	50 375	44 095	49 725	62 680
Summe	104 038 004	149 937 564	153 158 137	150 743 336	162 611 107
Mineralsalze.					
Steinsalz	686 940	926 563	985 050	1 010 412	1 095 541
Kainit	680 174	1 227 873	1 498 569	1 322 633	1 557 243
Andere Kalisalze .	841 748	1 822 758	2 036 325	1 962 384	2 073 720
Bittersalze . . .	7 328	1 750	2 230	1 169	559
Boracit	150	232	184	196	159
Summe	2 216 340	3 979 176	4 522 358	4 296 794	4 727 222
Erze.					
Eisenerze	8 436 523	12 798 065	12 115 003	12 833 522	15 220 638
Zinkerze	706 423	639 215	647 496	702 504	682 853
Bleierze	161 614	148 257	153 341	167 855	155 991
Kupfererze	633 355	747 749	777 339	761 921	772 695
Silber- und Gold- erze	10 845	12 593	11 577	11 724	11 467
Zinnerze	154	80	82	104	110
Kobalt-, Nickel- u. dgl. Erze. . .	5 204	4 495	10 479	12 433	14 607
Arsenikerze . . .	3 546	4 379	4 035	3 959	4 369
Manganerze . . .	41 327	59 204	56 691	49 812	47 994
Uran- u. Wolfram- erze	29	43	43	31	35
Schwefelkies . . .	127 036	169 447	157 433	165 225	170 867
Vitriol- und Alaun- erze	351	850	1 056	785	1 110
Summe	10 126 407	14 578 877	13 934 578	14 709 875	17 092 736
Deutsches Reich	116 380 751	168 495 617	171 615 073	169 750 005	184 431 065
Dazu: Eisenerze in Luxemburg . .	3 913 077	6 171 229	4 455 179	5 180 069	6 010 012
Gewinnung der Bergwerke über- haupt	120 293 828	174 666 846	176 070 252	174 880 074	190 441 077

**Die Gewinnung der einzelnen Bergwerks-Erzeugnisse.
Werth 1000 Mk.**

Arten der Erzeugnisse	1895	1900	1901	1902	1903
Mineralkohlen und Bitumen.					
Steinkohlen	538 895	966 065	1 015 254	950 517	1 005 153
Braunkohlen	58 011	98 497	110 280	102 571	107 412
Graphit	203	546	232	174	149
Asphalt	454	640	675	604	812
Erdöl	963	3 726	2 950	3 351	4 334
Summe	598 526	1 069 474	1 129 391	1 057 217	1 117 860
Mineralsalze.					
Steinsalz	3 108	4 242	4 529	4 699	5 056
Kainit	9 609	17 309	21 666	19 210	21 883
Andere Kaliumsalze . .	11 106	21 802	21 763	20 796	20 981
Bittersalze	60	15	16	9	4
Boracit	35	44	32	24	20
Summe	23 918	43 412	48 006	44 738	47 944
Erze.					
Eisenerze	33 403	63 801	62 583	54 109	62 011
Zinkerze	10 577	25 753	21 502	29 811	33 058
Bleierze	12 940	18 072	14 141	13 436	14 084
Kupfererze	15 380	23 816	24 299	20 431	20 449
Silber- und Golderze .	1 708	2 059	1 551	1 389	1 245
Zinnerze	61	45	50	61	57
Kobalt-, Nickel- und Wismutherze	654	671	742	754	819
Arsenikerze	141	317	311	307	331
Manganerze	498	734	708	579	520
Uran- und Wolframerze	18	46	30	14	21
Schwefelkies	976	1 215	1 142	1 285	1 319
Sonstige	2	2	6	6	8
Summe	76 359	136 531	127 060	122 182	133 922
Deutsches Reich	698 803	1 249 417	1 304 457	1 224 137	1 299 726
Dazu: Eisenerze in Luxemburg	7 672	13 827	9 416	11 622	12 224
Gewinnung der Berg- werke überhaupt . .	706 475	1 263 244	1 313 873	1 235 759	1 311 950

Hauptübersicht über die Gewinnung der einzelnen Bergwerks-
Erzeugnisse im Deutschen Reich (und in Luxemburg) während des
Jahres 1903.

Arten der Erzeugnisse.	Anzahl der Werke mit Förderung		Gesammte Förderung an aufbereiteten Erzen i. J. 1903			Durchschnittliche tägliche Belegschaft Köpfe
	Hauptbetriebe	Nebenbetriebe	Menge t .	Werth		
				im Ganzen 1000 Mk.	auf 1 t Mk.	
Steinkohlen	303	—	116 637 765	1 005 153	8,62	470 305
Braunkohlen	518	—	45 819 488	107 412	2,34	52 518
Graphit	41	—	3 720	149	40,00	128
Asphalt	11	—	87 454	812	9,28	261
Erdöl	17	—	62 680	4 334	69,15	848
Summe für Mineralkohlen u. Bitumen	890	—	162 611 107	1 117 860	6,87	524 060
Steinsalz	11	10	1 095 541	5 058	4,62	2 227
Kainit	9	14	1 557 243	21 883	14,05	3 127
Andere Kalisalze	18	10	2 073 720	20 981	10,12	9 775
Bittersalze	—	5	559	4	6,81	—
Boracit	—	6	159	20	122,85	—
Summe für Mineralsalze	38	45	4 727 222	47 944	10,14	15 129
Eisenerze	362	21	15 220 638	62 011	4,07	35 570
Zinkerze	40	32	682 853	33 058	48,41	15 231
Bleierze	51	36	165 991	14 084	84,85	11 761
Kupfererze	15	47	772 695	20 449	26,46	16 159
Silber- und Golderze . .	5	1	11 467	1 245	108,55	2 252
Zinn- und Wolframerze .	2	1	145	78	536,69	113
Kobalt-, Nickel- und Wismutherze	9	6	14 607	819	56,07	845
Antimonerze	—	—	—	—	—	—
Arsenikerze	5	2	4 369	331	75,75	405
Manganerze	21	4	47 994	520	10,84	408
Uranerze	—	—	—	—	—	—
Schwefelkies	4	16	170 867	1 319	7,72	667
Sonstige Vitrol- und Alaunerze	2	1	1 110	8	7,08	6
Summe für Erze	516	167	17 092 736	133 922	7,84	83 417
Deutsches Reich	1 444	212	184 431 065	1 299 726	7,05	622 606
Eisenerze in Luxemburg	80	—	6 010 012	12 224	2,03	6 024

**Gewinnung von Salzen aus wässriger Lösung in
Deutschland.**

Arten der Salze	Menge in Tonnen zu 1000 k				
	1895	1900	1901	1902	1903
Kochsalz (Chlornatrium)	525 896	587 464	578 751	572 846	598 894
Chlorkalium	154 427	271 512	294 666	267 512	280 248
Chlormagnesium . . .	17 039	19 397	21 018	19 658	22 990
Schwefelsaure Alkalien:					
a) Glaubersalz . . .	71 410	90 468	76 066	90 742	83 087
b) Schwefelsaures Kali	19 452	30 853	37 394	28 278	36 674
c) Schwefelsaure Kali- magnesia	9 877	15 368	15 612	18 147	23 631
Schwefelsaure Magnesia	26 028	48 591	46 714	39 262	37 844
Schwefelsaure Erden:					
a) Schwefelsaure Thon- erde	30 836	44 372	46 807	47 905	49 727
b) Alaun	8 357	4 355	4 145	4 108	3 934
Zusammen	857 822	1 112 380	1 121 173	1 088 458	1 136 529

Arten der Salze	Werth in 1000 Mk.				
	1895	1900	1901	1902	1903
Kochsalz (Chlornatrium)	14 253	14 268	15 730	15 613	14 184
Chlorkalium	19 685	35 175	35 129	35 545	34 140
Chlormagnesium . . .	211	305	384	310	484
Schwefelsaure Alkalien:					
a) Glaubersalz . . .	1 628	2 655	1 968	2 344	2 118
b) Schwefelsaures Kali	3 220	4 997	5 840	4 534	5 838
c) Schwefelsaure Kali- magnesia	776	1 122	1 146	1 405	1 854
Schwefelsaure Magnesia	429	612	687	541	629
Schwefelsaure Erden:					
a) Schwefelsaure Thon- erde	2 156	2 700	2 947	3 081	3 271
b) Alaun	349	375	392	432	415
Zusammen	42 707	62 209	64 173	59 805	62 883

Hütten-Erzeugnisse Deutschlands i. J 1903.

	Die mittlere tägliche Belegschaft betrug Arbeiter	Von den bezeichneten Erzeugnissen sind i. J. 1903 gewonnen worden			Das verarbeitete Material (ausschliesslich Brennmaterial) bestand	
		Menge	Werth im Ganzen	Werth auf 1 t	aus Erzen und Schlacken	aus anderen (Zuschlags-) Materialien
	Köpfe	t	1000 M.	Mk.	t	t
Roheisen	32 025	8 800 070,5	470 730	53,49	21 676 289,8	2 460 429,8
Zink (Blockzink) . .	10 626	182 547,9	73 921	404,94	696 973,0	27 999,0
Blei:						
a) (Blockblei) . . .	2 980	145 319,1	33 490	230,46	284 798,0	110 385,3
b) Kaufglätte . . .	—	4 428,2	1 105	249,47	—	—
Kupfer:						
a) Hammergares Block- und Rosettenkupfer. . .	4 672	31 214,1	37 841	1 212,31	1 002 227,0	41 401,6
b) Schwarzkupfer und Kupferstein	—	583,4	255	436,36	—	—
		Kilogramm		auf 1 k		
Silber (Reinmetall) . .	1 798	396 252,88	28 897	72,93	37 529,0	2 162,5
Gold (Reinmetall) . .	—	2 572,39	7 175	2 789,21	—	—
		Tonnen		auf 1 t		
Quecksilber und Antimon	—	3 230,1	1 395	431,77	4 300,0	650,0
Nickel und Nebenproducte	757	2 636,8	10 490	3 978,32	42 027,5	15 103,6
		Kilogramm		auf 1 k		
Cadmium	—	16 565,00	81	4,88	—	8,0
Zinn:						
a) Zinn (Handelsware)	187	3 064,8	7 437	2 426,50	6 806,0	1 643,0
b) Zinnsalz (Chlorzinn)	—	1 064,4	1 703	1 600,00	6,9	1 599,7
Arsenikalien	79	2 767,7	1 014	366,31	4 478,0	474,0
Mangan und Selen	—	—	—	—	—	—
Schwefel (rein)	—	218,7	21	95,33	—	—
Schwefelsäure:						
Schwefelsäure	5 226	928 190,3	25 650	27,63	706 679,4	24 874,5
Rauchendes Vitriolöl	16	82 431,0	3 059	37,11	9 250,0	2 796,0
Vitriol:						
Eisenvitriol	25	12 055,1	174	14,44	1 376,0	163,0
Kupfervitriol	6	5 200,3	1 925	370,15	242,5	388,2
Gemischter Vitriol	—	188,1	34	182,08	72,0	120,0
Zinkvitriol	—	5 993,8	313	52,25	—	—
Nickelvitriol	—	173,4	122	702,35	150,0	—
Farbenerden	52	3 539,1	429	121,22	2 350,6	1 040,0
Deutsches Reich	58 449	10 215 332,2	707 261	69,24	24 475 555,7	2 691 238,2
Dazu: Roheisen in Luxemburg.	3 336	1 217 830,2	54 277	44,57	3 757 565,0	48 097,0

Die Gewinnung der hauptsächlichlichen Hütten-Erzeugnisse in Deutschland.

Arten der Erzeugnisse	Menge in Tonnen				
	1895	1900	1901	1902	1903
Roheisen im Deutschen Reich .	4 769 687	7 549 655	6 963 683	7 449 594	8 800 071
Darunter:					
a) Giessereiroheisen .	714 178	1 255 652	1 299 579	1 381 105	1 564 417
b) Gusswaaren					
1. Schmelzung . .	81 712	50 525	46 591	45 062	52 213
c) Bessemerroheisen .	2 914 310	5 232 229	4 789 065	5 401 644	465 032
d) Thomasroheisen .					5 291 331
e) Stahleisen und Spiegeleisen . .					679 257
f) Puddelroheisen .	1 099 710	997 299	815 687	659 856	733 222
g) Bruch- und Wasch- eisen	9 777	13 950	12 761	11 927	14 599
Zink (Blockzink) . .	150 286	155 790	166 283	174 927	182 548
Blockblei	111 058	121 513	123 098	140 331	145 319
Kaufglätte	3 433	3 088	1 410	4 197	4 428
Blockkupfer	25 777	30 929	31 317	30 578	31 214
Schwarzkupfer und Kupferstein	789	4 207	365	447	588
Silber (Reinmetall) .	k 391 979	k 415 735	k 408 796	k 430 610	k 396 253
Gold (Reinmetall) . .	k 8 547	k 3 055	k 2 755	k 2 664	k 2 572
Zinn (Handelswaare) .	884	2 031	1 464	2 779	3 065
Englische Schwefel- säure	605 740	829 376	835 000	894 409	928 190
Rauchendes Vitriolöl .	3 188	20 495	21 827	70 557	82 431
Kupfervitriol	4 638	5 076	5 192	4 997	5 200
Andere Hütten- Erzeugnisse	24 010	29 595	28 521	31 867	31 884
Deutsches Reich	5 699 886	8 752 174	8 181 258	8 805 116	10 215 332
Dazu: Roheisen in Luxemburg	694 814	970 885	916 404	1 080 306	1 217 830

Arten der Erzeugnisse	Werth in 1000 Mk.				
	1895	1900	1901	1902	1903
Roheisen im Deutschen Reich .	211 215	491 759	438 752	407 861	470 730
Darunter:					
a) Giessereiroheisen .	35 225	88 337	89 410	77 588	89 126
b) Gusswaaren					
1. Schmelzung . .	3 226	6 337	4 916	4 667	5 373
c) Bessemerroheisen .	126 101	330 465	291 712	288 893	28 482
d) Thomasroheisen .					258 828
e) Stahleisen und Spiegeleisen . .					49 433

Arten der Erzeugnisse	Werth in 1000 Mk.				
	1895	1900	1901	1902	1903
f) Puddelroheisen	46 254	65 929	52 261	36 287	38 961
g) Bruch- und Wascheisen	409	691	453	426	527
Zink (Blockzink)	41 637	62 067	54 787	62 228	78 921
Blockblei	22 278	40 697	32 233	31 349	33 490
Kaufglätte	763	1 067	1 128	1 038	1 105
Blockkupfer	23 276	46 984	46 309	34 150	37 811
Schwarzkupfer und Kupferstein	200	2 458	301	234	255
Silber (Reinmetall)	34 403	34 653	32 519	30 800	28 897
Gold (Reinmetall)	9 877	8 523	7 688	7 431	7 175
Zinn (Handelswaare)	1 065	5 291	3 441	6 821	7 437
Schwefelsäure	17 333	23 340	23 427	24 329	25 650
Rauchendes Vitriolöl	362	942	1 021	2 560	3 059
Kupfervitriol	1 366	2 348	2 291	1 886	1 925
Andere Hütten-Erzeugnisse	6 745	12 169	11 916	14 304	15 776
Deutsches Reich	370 520	732 248	655 813	624 986	707 261
Dazu: Roheisen in Luxemburg	25 737	59 387	53 022	47 888	54 277

Verarbeitung des Roheisens im Deutschen Reich (und in Luxemburg).

Zum Verkauf ist hergestellt worden	Menge in Tonnen				
	1895	1900	1901	1902	1903
Gusseisen zweiter Schmelzung	1 172 435	1 812 603	1 520 617	1 575 525	1 721 781
Schweisseisen und Schweisstahl	1 080 270	1 015 625	822 871	894 782	877 688
Flusseisen und Flusstahl	3 962 775	6 361 650	6 210 567	7 422 449	8 349 210
Zusammen	6 215 480	9 189 878	8 554 055	9 892 756	10 948 679
	Werth in 1000 Mk.				
	1895	1900	1901	1902	1903
Gusseisen zweiter Schmelzung	188 656	352 288	274 116	263 153	283 745
Schweisseisen und Schweisstahl	121 521	179 332	122 992	119 250	117 589
Flusseisen und Flusstahl	412 874	963 038	793 823	847 794	935 273
Zusammen	723 051	1 494 658	1 190 931	1 230 197	1 336 607

Kohlen, Koks und Briketts in Deutschland im J. 1903.

	Stein- kohlen t	Braun- kohlen t	Koks t	Briketts und Nass- presssteine t
Oberbergamtsbez. Breslau	30 126 923	939 596	693 336	190 189
„ Halle a. S.	7 702	30 792 966	—	5 528 638
„ Clausthal	888 150	632 013	78 352	48 011
„ Dortmund	64 759 154	—	10 146 100	1 826 851
„ Bonn	18 212 950	6 095 657	528 864	1 579 992
Preussen	108 989 879	38 460 232	11 446 652	9 173 681
Im Vorjahre	100 260 529	36 276 165	9 145 506	8 111 344
Bayern	1 860 901	16 539	—	—
Sachsen	4 698 458	1 828 159	62 607	277 190
Hessen	—	343 901	—	51 057
Braunschweig	341	1 585 375	—	345 200
Sachsen-Meiningen u. s. w.	13 808	43 235	—	—
Sachsen-Altenburg	—	2 283 812	—	490 515
Anhalt	—	1 376 696	—	138 427
Elsass-Lothringen	1 599 599	—	—	—
Baden u. s. w.	1 890	17 609	—	100
Deutsches Reich	116 664 376	45 955 558	11 509 259	10 476 170
Im Vorjahre	107 448 534	43 313 122	9 202 796	9 214 226

Koks- und Zinderfabrikation in Oberschlesien im Jahre 1903. Auf 15 Werken waren Koksöfen System Apolt 2, Fritsch, Kleist, liegende Oefen, Peitz, Siemens Wolff je 1, Otto-Hoffmann 2 und Otto 7 im Betriebe. Beschäftigt waren 31 339 Arbeiter mit einem Gesamtlohne von 2 634 944 Mk. Die Production betrug 1 025 272 t Stückkoks, 43 888 t Kleinkoks, 1 022 888 t Zinder, 112 284 t Nebenproducte in einem Gesamtwerthe von 19 064 509 Mk.

Die Welt-Kokserzeugung beträgt nach Simmersbach (Stahl-eisen 1904, 1173):

Land	1900 t	1901 t	1902 t
Deutschland 1)	14 952 947	13 839 357	14 004 398
Grossbritannien 2)	10 000 000	9 500 000	10 000 000
Belgien	2 434 678	1 885 000	2 048 070
Russland	2 250 000	1 993 000	*2 000 000
Frankreich	2 289 102	*1 850 000	*1 850 000
Oesterreich-Ungarn	1 238 000	1 332 000	*1 300 000
Spanien	350 370	455 586	404 503
Schweden	9 005	*60 000	*60 000
Dänemark	16 500	16 500	18 800
Italien *	26 000	26 000	18 000
1. Europa	33 566 602	28 909 443	29 703 771
2. Japan	*30 000	85 680	*70 000
3. Australien	126 213	128 882	126 872
4. a) Vereinigte Staaten	17 701 713	19 696 206	23 039 367
b) Kanada	157 134	379 600	342 892
Weltkokserzeugung	51 581 662	49 199 811	53 282 402

1) Einschliessl. 2 000 000 t geschätzter Koksmengen von den Hütten und sonstigen Fabriken Westdeutschlands. — 2) Schätzungsweise; eine englische Koksstatistik wird nicht geführt. — * Geschätzt.

Rheinisch-Westfälisches Kohlensyndicat¹⁾. Ueber die Entwicklung der Steinkohlengewinnung in den wichtigsten einheimischen Kohlenrevieren gibt die folgende Zusammenstellung Aufschluss:

	Preussen	Ruhrbecken	Syndicats- zechen	Fiscalische Saargruben	Oberschlesien
	t	t	t	t	t
1893	67 657 844	38 702 999	33 539 230	5 883 177	17 109 736
1894	70 643 979	40 734 027	35 044 225	6 591 862	17 204 672
1895	72 621 509	41 277 921	35 347 730	6 886 098	18 066 401
1896	78 993 655	45 008 660	38 916 112	7 705 671	19 613 189
1897	84 253 393	48 519 899	42 195 352	8 258 404	20 627 961
1898	89 573 528	51 306 294	44 865 536	8 768 562	22 489 707
1899	94 740 829	55 072 422	48 024 014	9 025 071	23 470 095
1900	101 966 158	60 119 378	52 080 898	9 397 253	24 829 284
1901	101 203 807	59 004 609	50 411 926	9 376 023	25 251 943
1902	100 115 315	58 626 580	48 609 645	9 493 666	24 485 368
1903	108 780 155	65 433 452	53 822 137	10 067 388	25 265 147

Die gesammte Stein- und Braunkohlengewinnung der Welt wird nach dem Jahresbericht des Vereins für die bergbaulichen Interessen im Oberbergamtsbezirk Dortmund für das J. 1903 auf 875 Millionen t geschätzt. Die wichtigsten Länder sind:

	1885	1890	1895	1900	1901	1902	1903
	in 1000 Tonnen						
Vereinigte Staaten.	100 654	143 121	175 185	244 642	266 065	273 586	326 067
Grossbritannien u. Irland	161 901	184 520	192 696	228 784	222 552	230 729	234 020
Deutschland	73 676	89 291	103 958	149 788	153 019	150 600	162 312
Oesterreich-Ungarn	20 435	27 504	32 655	39 108	40 758	39 480	39 951
Frankreich	19 511	26 083	28 020	33 404	32 325	29 997	35 003
Belgien	17 438	20 366	20 458	23 463	22 213	22 877	23 871

Die Ein- und Ausfuhr der wichtigsten Länder für Steinkohle und Koks (für Russland und Vereinigte Staaten auch einschliesslich Braunkohle) gibt nachstehendes Bild:

Einfuhr.

in	1885	1900	1901	1902	1903
	in 1000 t				
Frankreich	9943	14 602	13 926	13 641	13 358
Deutschland	2627	7 897	6 697	6 788	7 200
Oesterreich-Ungarn	2492	6 864	6 440	6 314	6 427
Italien	2957	4 947	4 839	5 406	5 547
Kanada	1762	4 013	4 412	4 707	5 007
Belgien	1260	3 600	3 102	3 496	3 908
Russland	1826	4 484	3 659	3 310	3 454
Vereinigte Staaten	885	1 933	1 947	2 585	3 412
Schweden	1155	3 130	2 793	2 911	—
Spanien	1339	1 992	2 163	2 309	2 256

1) Vgl. F. Fischer: Die Brennstoffe Deutschlands und der übrigen Länder der Erde und die Kohlenoth (Braunschweig 1901).

Ausfuhr.

in	1885	1900	1901	1902	1903
	in 1000 t				
Grossbritannien	31 258	59 339	58 708	61 366	64 826
Deutschland	9 590	17 505	17 363	18 283	19 913
Vereinigte Staaten	1 292	8 045	7 501	6 225	8 445
Belgien	5 187	6 939	6 364	6 574	6 388
Neu Südwaies	1 784	3 424	3 527	3 313	—
Japan	591	3 404	2 969	2 986	3 488
Kanada	435	1 488	1 713	1 649	1 796
Frankreich	688	1 201	909	1 017	1 116
Oesterreich-Ungarn	681	1 078	1 052	927	1 035

Den Verbrauch von Kohle in den wichtigsten Ländern zeigt folgende Tabelle.

	1885	1900	1901	1902	1903
in	in 1000 t				
I. Insgesamt.					
Vereinigte Staaten ¹⁾	100 197	288 529	260 510	269 945	321 085
Grossbritannien	130 642	169 455	168 851	169 365	169 197
Deutschland (Zollverein) ¹⁾	70 729	149 804	152 138	148 785	159 629
Frankreich	28 324	46 123	44 651	41 989	46 560
Russland ¹⁾	6 077	20 578	19 918 ²⁾	18 762 ²⁾	18 374
Belgien	13 511	20 124	18 951	19 799	21 482
Oesterreich-Ungarn	10 146	18 146	18 493	17 595	—
Kanada	3 069	7 362	8 348	9 583	9 449
Japan	734	4 288	6 188	6 491	—
Italien	2 948	4 923	4 813	5 373	5 518
Spanien	2 254	4 566	4 803	5 022	4 957
Schweden	1 329	3 382	3 065	3 216	—
II. Pro Kopf der Bevölkerung.					
	t	t	t	t	t
Vereinigte Staaten ¹⁾	1,788	3,129	3,353	3,414	3,993
Grossbritannien	3,627	4,145	3,952	4,034	3,993
Deutschland (Zollverein) ¹⁾	1,532	2,662	2,665	2,567	2,713
Frankreich	0,740	1,190	1,150	1,070	1,190
Russland ¹⁾	0,060	0,150	0,150 ²⁾	0,130 ²⁾	0,130
Belgien	2,310	2,950	2,790	2,870	3,070
Oesterreich-Ungarn	0,260	0,400	0,400	0,380	—
Kanada	0,711	1,524	1,554	1,758	1,727
Japan	0,020	0,091	0,142	—	—
Italien	0,100	0,150	0,150	0,160	—
Spanien	0,130	0,250	0,260	0,270	0,270
Schweden	0,280	0,660	0,590	0,620	—

1) Einschliesslich Braunkohle.

2) Zum Theil vorläufige Zahlen.

Entwicklung der Braunkohlenindustrie. Nach Angaben der Board of Trade betrug die Förderung in tons:

	1899	1900	1901
Deutschland	34 205 000	40 498 000	44 480 000
Oesterreich	21 752 000	21 540 000	22 474 000
Ungarn	4 293 000	5 130 000	5 180 000
Frankreich	607 000	683 000	692 000
Italien	389 000	481 000	426 000
Portugal	10 000	Keine Ang.	Keine Ang.
Spanien	71 000	91 000	96 000
Bosnien und Herzegowina .	303 000	395 000	445 000
Griechenland	11 000	13 000	Keine Ang.
Bulgarien	102 000	119 000	137 000
Rumänien	78 000	86 000	105 000
Serbien	70 000	104 000	126 000

Stein- und Braunkohlenproduction Frankreichs.
(Vgl. J. 1903, 571.)

	Production	
	1903	1902
	t	t
Steinkohlen und Anthracit.		
Valenciennes (Pas-de-Calais u. Nord)	22 080 614	18 262 251
Saint-Étienne (Loire)	3 625 033	3 043 079
Alais (Gard und Ardèche)	1 868 958	1 917 150
Creusot und Blanzay (Saône-et-Loire)	1 625 498	1 502 773
Aubin (Aveyron)	1 034 267	1 003 894
Alle übrigen Steinkohlenbecken	4 088 157	3 635 900
Zusammen	34 317 527	29 365 047
Braunkohlen	685 465	632 423
Gesamt-Kohlenproduction	35 002 992	29 997 440

Die Gruben von Grossbritannien förderten:

	1902	1903
Kohlen	227 084 871 t	230 323 391 t
Oelschiefer	2 107 534 „	2 009 602 „

Die Steinkohlenproduction der Vereinigten Staaten im Jahre 1903 vertheilte sich auf folgende Einzelstaaten:

	Short-Tonnen	Werth in Dollars
Alabama	11 832 124	14 384 746
Arkansas	2 293 593	3 372 536
Californien und Alaska	105 620	306 118
Colorado	7 639 268	9 109 810
Georgia und Nord-Carolina	434 260	546 759
Idaho	4 250	13 250
Illinois	37 206 667	48 559 691
Indiana	10 905 842	13 367 859

	Short-Tonnen	Werth in Dollars
Indianer-Territorium	3 517 388	6 886 463
Jowa	6 852 686	11 304 638
Kansas	5 867 208	8 930 271
Kentucky	7 431 016	7 877 332
Maryland	4 788 083	7 084 453
Michigan	1 410 909	2 787 742
Missouri	4 303 332	6 913 444
Montana	1 505 576	2 472 823
Neu-Mexiko	1 543 466	2 105 685
Nord-Dakota	301 105	456 315
Ohio	25 004 893	32 195 275
Oregon	91 144	221 031
Pennsylvanien	103 271 057	121 832 539
Tennessee	4 797 346	5 978 555
Texas	926 759	1 505 383
Utah	1 681 409	2 026 038
Virginia	8 511 307	3 365 149
Washington	3 196 278	5 384 939
West-Virginia	30 250 403	34 758 490
Wyoming	4 709 393	5 916 951
Bituminöse Kohle	285 107 392	354 154 285
Pennsylvanien-Anthracit	74 313 919	152 036 448
Insgesamt	359 421 311	506 190 733

Die Gesamtmenge des auf den amerikanischen Gaswerken und in den Kokereien mit Nebenproductengewinnung hergestellten Koks betrug im Jahre 1902 3 063 631 t, wovon 1 790 577 t auf die Gaswerke und 1 273 054 t auf die Nebenproductenöfen entfallen. Die entsprechenden Zahlen für das Jahr 1898 sind 1 370 227 t, 1 103 165 t und 267 062 t. Während daher die Gesamt-Koks-erzeugung der genannten Betriebe auf das 2,2fache gestiegen ist, hat sich die Koks-erzeugung mit Gewinnung der Nebenproducte auf das 4,8fache vermehrt. In demselben Zeitraum ist die Theerproduction von 924 194 auf 2 015 209 hl und die Ammoniakproduction (auf Ammoniumsulfat umgerechnet) von 13 996 258 k auf 30 711 909 k gestiegen.

In Britisch Columbien betrug die Kohlenförderung im Jahre 1903 1 186 885 t im Werthe von 3 504 582 Dollar gegen 1 419 752 t im Werthe von 4 192 182 Dollar im Jahre 1902. An Koks wurden in den entsprechenden Zeiträumen bez. 168 192 t im Werthe von 827 715 Dollar und 130 063 t im Werthe von 640 075 Dollar hergestellt.

Neusüd wales lieferte 1903 6 354 846 t Steinkohlen.

Britisch-Ostindien lieferte i. J. 1901 6 636 000 t Steinkohlen, 1902 7 424 000 t. — Die Gewinnung von Rohpetroleum in den hauptsächlich Oelfeldern Britisch-Indiens nahm in den letzten Jahren folgenden Umfang an: 1896/98 im Jahresdurchschnitt 17 707 000 Gallonen, 1899 32 934 000 Gall., 1900 37 729 000 Gall., 1901 50 075 000 Gall. und 1902 56 608 000 Gall.

Griechenland förderte i. J. 1902 9047 t Lignit folgender Zusammensetzung nach C. Zenghelis (Int. Congr. f. ang. Chemie):

	Coumi	Coumi	Hera- kleion	Alive- rion	Thes- salie	Thes- salie	Oropos.	Allo- nesos
Kohlenstoff . . .	48,86	44,04	57,01	40,24	68,00	65,40	38,09	53,84
Wasserstoff . . .	4,24	5,17	3,91	3,32	3,82	3,64	4,03	3,52
Stickstoff . . .	0,65	1,64	0,79	0,97	0,82	0,77	2,51	0,65
Schwefel . . .	2,07	2,44	2,15	0,64	2,30	2,17	9,21	1,75
Asche . . .	10,40	20,09	4,74	7,59	2,45	2,35	19,44	4,19
Wasser . . .	10,03	14,09	13,02	18,69	8,27	12,00	13,72	10,51
Koks . . .	53,87	58,60	58,60	48,70	62,53	59,62	50,09	53,00

Erdölindustrie Deutschlands. Dem Herrenhaus ist ein Entwurf eines Gesetzes betr. die Ausdehnung einiger Bestimmungen des Allgemeinen Berggesetzes vom 24. Juni 1865 auf die Aufsuchung und Gewinnung von Erdöl zugegangen.

Die Begründung lautet:

Das Vorkommen von Erdöl an verschiedenen Orten des preussischen Staates ist zwar schon seit langer Zeit bekannt, von grösserer Bedeutung ist indessen nur das Vorkommen bei Oelheim, nördlich von Peine in der Provinz Hannover, gewesen, das in den 80er Jahren des vorigen Jahrhunderts Anlass zu einer schnell aufblühenden, aber bald wieder sinkenden und gegenwärtig nur unbedeutenden Industrie gegeben hat. Besondere gesetzliche Maassregeln zum Schutze der erdölführenden Schichten sind bei dieser Sachlage bisher entbehrlich gewesen. — Seit Ende der 80er Jahre des vorigen Jahrhunderts sind indessen in der Gegend zwischen Celle und Schwarmstedt, Provinz Hannover, namentlich bei Wietze und Steinförde, Arbeiten zur Gewinnung von Erdöl betrieben und mit stetig fortschreitendem Erfolge weitergeführt worden. Es sind dort allmählich mehrere Hundert Bohrlöcher niedergebracht worden, und zur Zeit sind 17 Gesellschaften mit der Aufsuchung und Gewinnung von Erdöl beschäftigt. Die dortige Erdöl-Production hat in den letzten Jahren diejenige des Elsass, welche noch im Jahre 1898/90 Proc. der gesamten Erdöl-Production Deutschlands ausmachte, nicht unerheblich überflügelt.

In dem Jahre 1903, für das die genauen Zahlen noch nicht vorliegen, beziffert sich die Production der Werke zu Wietze und Steinförde auf über 400 000 t im Werthe von über 3 Millionen Mark; diejenige für Oelheim auf ungefähr 800 t im Werthe von rund 65 000 Mark. Der Rückgang der Production im Jahre 1901 ist nicht etwa auf eine geringere Ergiebigkeit der Betriebe, sondern auf Absatzschwierigkeiten zurückzuführen. Die neu erbaute Raffinerie zu Wilhelmsburg, an der einige bedeutende Erdölfirmer betheiligt sind, hat nicht rechtzeitig in Betrieb gesetzt werden können, und es waren aus diesem Grunde die Firmen genöthigt, ihre Production dadurch einzuschränken, dass sie neue Bohrlöcher nicht niederbrachten und den Pumpbetrieb der bereits ölfündigen Bohrlöcher nach Möglichkeit beschränkten. Auch im Jahre 1902 wirkte dieser Umstand noch nach.

Was die Beschaffenheit des zu Wietze gewonnenen Erdöls betrifft, so ist zwischen dem bisher fast ausschliesslich geförderten Oele der sog. „oberen Oelzone“ und demjenigen der erst in neuester Zeit erbohrten sog. „zweiten Oelzone“ zu unterscheiden. Das Erdöl der sog. oberen Zone (bei einer Tiefe bis etwa 270 m) ist ein schweres, dickflüssiges, dunkelbraunes Oel von 0,935 bis 0,95 spec. Gewicht, das bei betriebsmässiger Verarbeitung zu hellen Schmierölen folgende Ausbeute an raffinierten Producten ergab:

- 0,5 Proc. Benzin, wasserhell, spec. Gew. 0,725,
- 6,0 Proc. Ia Petroleum, wasserhell, spec. Gew. 0,80,
- 6,0 Proc. IIa Petroleum, gelblicher Stich. spec. Gew. 0,840,
- 20 Proc. Spindelöl,
- 22 Proc. Maschinenöl I,
- 22 Proc. Maschinenöl II,

10 Proc. Goudron, das sich weiter in 70 Proc. paraffinhaltiges Oel und 30 Proc. Koks zerlegen liess.

Eine Analyse der aus der sog. zweiten Oelzone (bei einer Tiefe von etwas über 300 m) gewonnenen Erdöle ergab bei einem spec. Gewichte von 0,8885:

4,6 Proc. Benzin,

32,5 Proc. Leuchtöle,

60,5 Proc. Schmieröle, mit 3,6 Proc. Paraffingehalt.

Ueber die technische Verwendbarkeit der Erdöle ist zu bemerken, dass das bisher allein zur Verwendung gelangende „obere Oel“ nach Abtreibung des Benzins und des Petroleums fast ausschliesslich als Waggon-schmieröl (Eisenbahnöl) gebraucht worden ist; für die leichteren und erheblich leuchtöl-reicheren Oele der „zweiten“ Zone sind die erforderlichen Einrichtungen der Raffinerien, namentlich zur Gewinnung des Benzins und der Leuchtöle sowie zur Verarbeitung der paraffinhaltigen Rückstände auf Paraffin und Gasöle noch nicht fertiggestellt. Es lässt sich annehmen, dass auch das Oel der „zweiten Oelzone“ technisch gut verwendbar sein wird, wie denn überhaupt gerade die Erschliessung dieser „zweiten Oelzone“ die Aussichten des Wietzer Vorkommens erheblich verbessert hat.

Neben den Aufschlüssen bei Wietze und Steinförde ist nun noch an zahlreichen anderen Orten der Provinz Hannover, an benachbarten Orten des Herzogthums Braunschweig sowie an mehreren Stellen der Provinz Schleswig-Holstein Erdöl in grösseren oder geringeren Mengen festgestellt worden. Abgesehen von den bis jetzt unbedeutenden Erdölspuren bei Verden a. d. Aller findet man wesentliche Aufschlüsse in einer von Wietze-Steinförde nach Südosten bis in die Gegend östlich der Stadt Braunschweig verlaufenden Linie und südlich dieser Linie in der Gegend von Oberg bis Hannover. Im Anschluss an Wietze-Steinförde sind dies auf jener Linie die Aufschlüsse bei Hänigsen, die gegen Ende des vorigen Jahrhunderts einen, wenn auch nicht andauernden Betrieb ermöglicht haben und jetzt die Veranlassung zu zahlreichen neuen Aufschlussarbeiten gaben, sodann die eingangs erwähnten, zeitweise sehr ergiebigen Betriebe bei Oelheim, die bis zum Jahre 1900 einschliesslich eine Gesamtproduction von rund 35 000 t aufweisen, ferner die erfolgreichen Aufschlüsse bei Horst unweit Meinersen, wo in einer Tiefe von 172 und 190 m ein leichtes Oel erbohrt worden ist, und schliesslich verschiedene Aufschlüsse östlich der Stadt Braunschweig, bei Klein-Schöppenstedt und in der Hordorf Dibbersdorfer Waldung. Im Süden dieser Linie ist u. A. durch Aufschlüsse bei Oberg (7 km südlich von Peine), wo von 1865 ab einige Jahre hindurch Gewinnungsarbeiten stattgefunden haben, bei Oelsburg, bei Hoheneggelsen und bei Sehnde, wo schon im 18. Jahrhundert Bergtheer gefunden und in der Mitte des 19. Jahrhunderts ein werthvolles, an Reinpetroleum sehr reiches Erdöl gewonnen wurde, der Beweis des Erdölvorkommens erbracht worden, auch sind hier die Asphaltgruben bei Limmer, Ahlen und Linden (unweit der Stadt Hannover) von Bedeutung.

Weitere Erdölvorkommen sind in den Provinzen Schleswig-Holstein (bei Hölle unweit Heide), Sachsen (bei Wettin und Löbejün) und Westfalen an verschiedenen Orten bekannt geworden, doch hat eine nähere Untersuchung derselben noch nicht vorgenommen werden können. Bei Hölle unweit Heide ist in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts etwa 10 Jahre lang Betrieb geführt worden, die Destillation der Erdöle hat ein vorzügliches Petroleum ergeben. Der Bohrbetrieb ist in neuester Zeit und zwar anscheinend mit Erfolg wieder aufgenommen worden.

Hiernach ist in verschiedenen Provinzen das Vorkommen von Erdöl unzweifelhaft, in der Provinz Hannover aber ein grösseres Gebiet als erdölführend festgestellt. Die geologischen Verhältnisse dieses Gebietes sind leider noch wenig bekannt; als festgestellt kann nur gelten, dass der Ursprung des Erdöls ganz oder theilweise in Schichten zu suchen ist, die älter sind als unterer Lias, und dass das Erdöl in allen näher bekannten Oelgebieten Nordwest-Deutschlands (auch in Schleswig-Holstein) zugleich mit Salzwasser emporsteigt und die angrenzenden Schichten imprägnirt.

Ermöglichen hiernach die geologischen Verhältnisse einen bestimmten Schluss auf die Bedeutung der einzelnen Erdölvorkommen noch nicht, so gewinnt die auf die thatsächlichen Aufschlüsse und ihre Ausdehnung gegründete Annahme, dass es sich doch um möglicherweise bedeutendere Erdölvorkommen handle, eine nicht unwesentliche Unterstützung durch die bei der galizischen und der rumänischen Erdölindustrie gemachten Beobachtungen. Das Erdöl hat sich hier regelmässig in gewissen Spuren auf der Oberfläche gezeigt, es ist sodann gewöhnlich zuerst ein schweres Oel, bei zunehmender Tiefe aber ein leichteres Oel gefunden worden, und das unmittelbar über dem Erdöl erbohrte Wasser hat sich überall als salzhaltig erwiesen; alles dies stimmt mit den in Nordwestdeutschland gemachten Beobachtungen überein. — In der Fachliteratur ist denn auch das Erdölvorkommen im nordwestlichen Deutschland in günstigem Sinne besprochen worden.

Dieses bei günstiger und ungestörter Weiterentwicklung möglicherweise volkswirtschaftlich werthvolle Vorkommen erscheint nun durch die bisherige Art und Weise des Betriebes gefährdet. Der Betrieb vollzieht sich im Allgemeinen in der Weise, dass von dem Bohrunternehmer, dem der Grundeigenthümer die nöthigen Grundstücke verpachtet oder an ihnen eine beschränkte persönliche Dienstbarkeit bestellt (§ 1090 Bürgerliches Gesetzbuch), an den geeignet erscheinenden Punkten Bohrlöcher niedergebracht und aus den erschlossenen erdölführenden Schichten die Erdöle mittels maschinellen Pumpbetriebes herausgefördert werden. Diese Bohrlöcher sind sehr zahlreich, ihre Zahl beträgt nicht nur bei Wietze-Steinförde, sondern auch bei Oelheim mehrere Hundert. Diese zahlreichen, nicht immer von wirklich sachkundiger Seite niedergebrachten und betriebenen Bohrlöcher stellen zwischen den erdölführenden Schichten und dem Tagewasser, sowie den in tieferen Schichten vorhandenen Wassern die vorher fehlende Verbindung her, die Wasser gelangen bei einem nicht genügenden Abschlusse der Bohrlochsverrohrung gegen die anschliessenden Gesteinsschichten in die Tiefe der erdölführenden Schichten und äussern hier eine verderbliche Wirkung nicht nur darin, dass sie das Erdöl durch beträchtlichen Zusatz von Wasser in seiner Qualität erheblich verschlechtern, sondern vor allen Dingen darin, dass sie es vermöge ihrer spec. Schwere verdrängen. Auf diese Weise kann jedes einzelne Bohrloch, wenn dabei die nothwendigen Vorsichtsmaassregeln ausser Acht gelassen werden, zu schweren Schädigungen der erdölführenden Schichten führen, und zwar nicht etwa nur für seine nächste Umgebung, sondern unter Umständen für unberechenbare Entfernungen und Gebiete. Denn je nach den im Einzelnen regelmässig unbekannten Lagerungsverhältnissen und nach der verschiedenen Beschaffenheit (Porosität u. s. w.) der von dem Bohrloche berührten Gesteinsschichten wird das Wasser nach unbestimmbaren Richtungen hin in die anstossenden Schichten eindringen, sich auf kleinere oder grössere Entfernungen ausbreiten und gegebenenfalls einen Schaden anrichten, der weit über den Umfang des einzelnen oder mehrerer Betriebe hinausgehend eine gemeinschädliche Einwirkung darstellt. Am schlimmsten wirken die nicht mehr im Betriebe stehenden Bohrlöcher, namentlich, wenn aus ihnen die Verrohrung ganz oder theilweis herausgezogen oder wenn ihre Verdichtung in ungenügender Weise bewirkt wird; es wird dann dem Tages- und Grundwasser sowie den sämtlichen durch das Bohrloch erschlossenen Wassern tieferer Schichten ungehinderter Zutritt zu den ölführenden Schichten ermöglicht und hierdurch unübersehbarer Schaden angerichtet.

Auf diese Weise sind in Galizien ganze Oelländereien (Schodnica) mehr oder weniger entwerthet worden, und auch der schnelle Niedergang der Oelheimer Erdölindustrie ist wohl hauptsächlich auf den unsachgemässen Betrieb und die unrichtige Behandlung der Bohrlöcher und die dadurch verursachte Verwässerung der erdölführenden Schichten zurückzuführen. Auch in Wietze sind schon wiederholt derartige Schädigungen benachbarter Bohrungen zu beklagen gewesen. Will man die in Preussen unzweifelhaft vorhandenen Erdölvorkommen vor einem gleichen, aus volkswirtschaftlichen Gründen beklagenswerthen Schicksale bewahren, so ist es nothwendig, die Aufsuchung und Gewinnung des Erdöls unter die Aufsicht von Behörden zu stellen, die diese Arbeiten sachverständig zu über-

wachen und die geschilderten Gefahren wirksam zu verhüten im Stande sind. Die gegenwärtige Beaufsichtigung durch die Organe der allgemeinen Landesverwaltung und ihre Hilfskräfte erscheint dazu nicht völlig genügend. Es haben zwar in richtiger Erkenntniss der Sachlage die Regierungs-Präsidenten zu Lüneburg und Hildesheim durch Polizeiverordnungen vom 27. December 1898 und 4. März 1899 die Heranziehung bergtechnischer Sachverständiger, nämlich der örtlich zuständigen Bergrevierbeamten, zu einer gewissen Mitwirkung bei der Aufsicht vorgesehen, aber einmal ist die erstgenannte Polizeiverordnung durch eine Entscheidung des Kammergerichts als höchster Instanz in Landesstrafsachen (vom 13. Juni 1901) aus verschiedenen Gründen für rechtsungültig erklärt worden und ausserdem ist auch das Mittel der Heranziehung der Bergrevierbeamten, selbst wenn es in rechtlich unanfechtbarer Weise vorgesehen wird, nicht ausreichend. Bei der ganzen Art und Weise des Betriebes und zwar sowohl der Aufsuchungs- als der Gewinnungsarbeiten auf Erdöl handelt es sich ganz überwiegend um technische und zwar um bergtechnische Fragen, und auch die zu einer erfolgreichen und gleichzeitig den Interessen des Gemeinwohls entsprechenden Betriebsführung nothwendige Kenntniss der unterirdischen Lagerungsverhältnisse setzt eine bergmännische Vorbildung voraus. Um einen derartigen Betrieb sachgemäss zu überwachen, bedarf es bergtechnischer Behörden nicht nur in erster Instanz, sondern auch in der zum Erlass von Polizeiverordnungen oder Verfügungen zuständigen Instanz. In dem Erlasse sachgemässer Polizeiverordnungen und Verfügungen und der Ueberwachung ihrer Durchführung liegt geradezu der Schwerpunkt der ganzen Frage.

Es empfiehlt sich deshalb, an Stelle der jetzt zuständigen Behörden die im VIII. Titel des Allgemeinen Berggesetzes vom 24. Juni 1865 (in der Fassung des Gesetzes vom 24. Juni 1892) bezeichneten Bergbehörden zu setzen. Gleichzeitig muss diesen aber auch die im IX. Titel dieses Gesetzes näher bestimmte bergpolizeiliche Aufsicht übertragen werden, weil nur hierdurch eine rechtlich sichere Grundlage für ihre Maassregeln, insbesondere ihre polizeilichen Verordnungen und Anordnungen, geschaffen wird, und weil die hier den Bergbehörden übertragenen Machtbefugnisse sowie die für Zuwiderhandlungen gegen bergpolizeiliche Verordnungen und Anordnungen angedrohten Strafen (§ 208 a. a. O.) eine viel wirksamere Handhabung des Aufsichtsrechts gewährleisten, als die nach jetziger Rechtslage gegebenen. Nur dadurch wird ein wirklich durchgreifender Schutz gegen polizeiwidrige Maassnahmen geschaffen werden.

Die wirthschaftliche Lage der deutschen Erdölindustrie wurde am 17. Sept. in Hannover von Vertretern der deutschen Erdölproducenten und Raffinerien in Rücksicht auf die Zolltarifirung besprochen. Darnach förderte die gesammte deutsche Erdölindustrie i. J. 1903 62 680 t Rohöl, welche sich zusammensetzen aus: 25 020 t leichterem Rohöl elsässischen und Wietzer Ursprungs, 36 670 t schwerem Wietzer Rohöl und 990 t Oelheimer Rohöl. Bei der Verarbeitung liefern die leichteren Rohöle rund: 3 Proc. rectificirtes Benzin, 20 Proc. raffinirtes Petroleum, 15 Proc. Gasöl und Solaröl, 40 Proc. Spindelöle und Vaselineöle, 1,44 Proc. Paraffin (diese Ausbeute kann erhöht werden), 15 Proc. flüssige Residuen. Das schwere Wietzer Rohöl ergibt: 6 Proc. raffinirtes Petroleum, 14 Proc. Gasöl und Solaröl, 50 Proc. Vulkanöle, 25 Proc. Asphalt (aus der Reinigungssäure gewonnen). Das Oelheimer Rohöl liefert: 12 Proc. raffinirtes Petroleum und 84 Proc. Vulkanöle. Aus der genannten Gesamtproduction wurden im Jahre 1903 hergestellt:

750,0 t Benzin	100 k 20,— Mk.	=	150 000 Mk.
7 323,0 t Petroleum	100 k 17,— „	=	1 244 910 „
8 886,8 t Gasöl und Solaröl	100 k 8,50 „	=	755 378 „
10 008,0 t Spindel- und Vaselineöle	100 k 14,— „	=	1 401 120 „
19 166,6 t Vulkanöle	100 k 20,— „	=	3 833 320 „
360,0 t Paraffin	100 k 50,— „	=	180 000 „
3 753,0 t Residuen	100 k 5,50 „	=	206 415 „
9 176,5 t Asphalt	100 k 3,— „	=	275 000 „

im Jahre 1903 im Summa 8 046 168 Mk.

Für das laufende Jahr ist ein starkes Ansteigen der Rohölproduction bemerkbar, ganz besonders auch ein bedeutendes Anwachsen der Menge der leichteren Rohöle in Folge der Erschliessung dieser Oele in grösseren Teufen des Wietzer Gebietes. Nach den bisherigen Ergebnissen darf die Rohölproduction Deutschlands für das Jahr 1904 auf rund 110 000 t geschätzt werden, bestehend aus etwa 45 000 t leichteren Rohölen elsässischen und Wietzer (und auch Holsteiner) Ursprungs, 64 000 t schweren Wietzer Rohöles und 1000 t Oelheimer Rohöles. Aus denselben werden hergestellt werden:

1 350 t Benzin	100 k 20,— Mk.	=	270 000 Mk.
12 960 t Petroleum	100 k 17,— „	=	2 203 200 „
15 710 t Gas- und Solaröl	100 k 8,50 „	=	1 335 350 „
18 000 t Spindel- und Vaselineöle	100 k 14,— „	=	2 520 000 „
32 840 t Vulkanöle	100 k 20,— „	=	6 568 000 „
648 t Paraffin	100 k 50,— „	=	324 000 „
6 750 t Residuen	100 k 5,50 „	=	371 250 „
16 000 t Asphalt	100 k 3,— „	=	480 000 „

Zusammen im Jahre 1904 14 071 800 Mk.

Als Verkaufspreise sind die zur Zeit geltenden Durchschnittswerthe eingesetzt — bei Positionen, welche verschiedene Sorten zusammenfassen, im Mengenverhältniss der verschiedenen Oele. Die heute in Deutschland erbohrten Rohöle erzielen je nach Qualität Preise zwischen 7,50 Mk. bis 9,50 Mk. für 100 k, und diese Preise müssen unter allen Umständen aufrecht erhalten werden, wenn der Producent noch einen Nutzen erzielen will. Der für das Oelheimer Rohöl gezahlte höhere Preis ist in der überlegenen Qualität dieses Oeles begründet, kommt aber wegen der geringen Höhe der Oelheimer Production (im Jahre 1903 1,58 Proc., im Jahre 1904 etwa 0,91 Proc. der deutschen Gesamtproduction) nicht in Betracht. Unter diesen Umständen stellt sich das schwere Wietzer Rohöl bei einem Einkaufspreis von 9 Mk. für 100 k in Wietze und bei Annahme einer Fracht in Höhe von 0,50 Mk. auf 9,50 Mk. in der Raffinerie. Dazu kommen 2,50 Mk. Verarbeitungskosten, so dass die Gesamtausgaben 12 Mk. betragen. Erlöst werden aus diesen 100 k schweren Wietzer Rohöles für 6 k Petroleum 1,02 Mk., 14 k Gasöl und Solaröl 1,19 Mk., 50 k Vulkanöle 10 Mk., 25 k Asphalt 0,75 Mk., in Summa 12,96 Mk., so dass unter diesen Umständen dem Raffineur ein Brutto-Ueberschuss von 0,96 Mk. an 100 k verbleibt.

Diese Rentabilität ist begründet in der Ausbeute an Vulkanölen, die sämtlich als Eisenbahnschmieröle Verwendung finden. Nun sind zur Herstellung von 1 t Eisenbahnöl 2 t schweres Wietzer Rohöl erforderlich. Der Bedarf sämtlicher deutscher Eisenbahnen beträgt für das Jahr 1903—1904 19 282,6 t, zu deren Herstellung 38 565,2 t schweres Wietzer Rohöl erforderlich sind. Da nun im Jahre 1904 die Production dieses Rohöles bereits 64 000 t betragen wird, so muss in Zukunft der Ueberschuss zu hellen Schmierölen verarbeitet werden. Diese Verarbeitung ist aber in Folge der grösseren Fabrikationsverluste und des grösseren Aufwandes an Chemikalien kostspieliger als die vorige, ohne dass die hergestellten hellen Schmieröle im Durchschnitt entsprechend höhere Preise erzielen. Daher wird diese Verarbeitung des schweren Wietzer Rohöles noch weniger Nutzen abwerfen, als die Fabrikation von Vulkanölen.

Das leichtere und zugleich billigere Rohöl stellt sich einschliesslich Fracht loco Raffinerie auf etwa 8,50 Mk., dazu kommen 2,50 Mk. Verarbeitungskosten, in Summa 11 Mk. Erlöst werden aus diesen 100 k leichteren Rohöles für 3 k Benzin 0,60 Mk., für 20 k Petroleum 3,40 Mk., für 15 k Solaröl 1,50 Mk., für 40 k Spindel- und Vaselineöle 5,60 Mk., für 15 k Residuen 0,82 Mk., in Summa 11,92 Mk., so dass an 100 k leichteren Wietzer Rohöles ein Ueberschuss von etwa 0,92 Mk. bleibt.

Demgegenüber stellt sich die Verarbeitung von Boryslaw-Rohöl, dem für den Export hauptsächlich in Frage kommenden galizischen Rohöl, nach den Aufstellungen von ZALOZIECKI (Naphta 10, Heft 22), aber unter Einsetzung der billigeren heutigen Verkaufspreise für die gewonnenen Producte loco Breslau folgendermaassen: 100 k

Rohöl loco Boryslaw 2,50 Mk. bis 3 Mk., Fracht von Boryslaw bis Oderberg 1,36 Mk., Fracht von Oderberg bis Breslau, Specialtarif 3 0,52 Mk., Verarbeitungskosten für 100 k Rohöl 2,50 Mk., zusammen 6,88 bis 7,38 Mk. Gewonnen werden aus diesen 100 k

4,5 k rectificirtes Benzin	100 k 20,— Mk. = —,90 Mk.
43,5 k raffinirtes Petroleum	100 k 17,— „ = 7,39 „
10,0 k Schmieröle	100 k 25,— „ = 2,50 „
15,0 k Gasöle	100 k 7,50 „ = 1,12 „
4,0 k Paraffin	100 k 50,— „ = 2,— „
7,0 k Pech	100 k 5,50 „ = —,38 „
zusammen 14,29 Mk.	

In dieser Aufstellung erscheint die Annahme von 16 Proc. Verlust zu hoch gegriffen zu sein. Rechnet man zu obigem Einstandspreis loco Breslau für die 100 k Rohöl den Zoll von 7,50 Mk. hinzu, so stellt sich das Rohöl dort auf 14,30 Mk. bis 14,88 Mk. für 100 k. Seine Verarbeitung würde also heute keinen Nutzen abwerfen. Es muss aber erwähnt werden, dass der Galizische Landes-Petroleum-Verein in einem Memorandum an die Regierung (Naphta, 12. Jahrg., Heft 6) erklärt, dass bei der herrschenden Ueberproduction der Rohölproducent durchschnittlich nur etwa 2½ Kr. für 1 hk Rohöl erzielt. Wird dieser heute gern bewilligte Einkaufspreis eingesetzt, so kommen 100 k Rohöl incl. Verarbeitung und Zoll loco Breslau auf 14 Mk. zu stehen, gewähren also bereits heute einen Nutzen von 0,29 Mk. für den Raffineur.

Für die Verarbeitung des rumänischen Rohöls gibt A. v. Gröling Angaben, gleichfalls unter Einsetzung der billigeren heutigen Verkaufspreise für die Producte: 100 k ab Grube 2 Francs, 100 k Pumpen zur Station 0,05 Francs, 100 k Verladen in Cisternen 0,05 Francs, 100 k Fracht nach Constanza 0,67 Francs, 100 k Magazinage und Pumpen zum Schiff 0,10 Francs, 100 k Assecuranz bis dahin 0,10 Francs, zusammen 2,97 Francs gleich 2,38 Mk.; Fracht und Assecuranz bis deutschen Nordsee- oder Ostseehafen 1,72 Mk.. 5 Proc. Verlust bei Verladung, Magazinage und Pumpen 0,15 Mk., zusammen 4,25 Mk.; dazu kommen Zoll 7,50 Mk., Verarbeitungskosten 2,50 Mk., in Summa 14,25 Mk. Dagegen werden aus diesen 100 k rumänischen Rohöles gewonnen:

14 k rectificirtes Benzin	100 k 20,— Mk. = 2,80 Mk.
36 k raffinirtes Petroleum	100 k 17,— „ = 6,12 „
10 k Gasöl	100 k 7,50 „ = —,75 „
12 k Spindelöl	100 k 20,— „ = —,75 „
12 k Maschinenöl	100 k 20,— „ = —,75 „
6 k Cylinderöl	100 k 20,— „ = —,75 „
8 k Goudron	100 k 5,50 „ = —,16 „
zusammen 15,83 Mk.	

Bei der Verarbeitung des rumänischen Rohöles verbleiben also dem Raffineur bereits heute unter dem bestehenden Zoll 1,58 Mk. Bruttoüberschuss für 100 k, d. h. mehr als am deutschen Rohöl.

Naphtaindustrie Bakus i. J. 1903. Arbeitseinstellungen und grosse Brände brachten erhebliche Verluste. — Die Ausbeute betrug im Juli 1903 nur 36,8 Millionen Pud (1902: 69,1), gegen 58,9 Millionen Pud im Juni 1903 (1902: 48,3). Im August entstand auf dem Grundstücke der Naphtalan-Gesellschaft ein fast vier Wochen ununterbrochen währender Fontänenbrand, der einen Theil der Nachbarschaft zum Stillstand verurtheilte. Kaum war dieses Feuer erloschen, als Mitte September ebenfalls in Bibi-Eibat auf dem Grundstücke von Ogulewitsch eine ausserordentlich reiche Fontäne zu schlagen begann. Wenige Tage später erschien eine zweite Fontäne, als beim Nachbar Feuer ausbrach und der reichste Theil Bibi-Eibats in Gefahr schwebte, ein Opfer der Flammen zu werden. Trotz der übermenschlichen Anstrengungen fingen die Ogulewitsch'schen Fontänen Feuer. Die grossen Naphtalager von Nobel und der Kaspi-Schwarzmeer-Gesellschaft

(Rothschild) wurden ein Raub der Flammen, die auf weitem Raume alles verzehrten. Sechs Wochen brannten die Fontänen. Schlimmer als der durch das Feuer direct angerichtete Schaden war der durch das Stillliegen verursachte Ausfall in der Ausbeute: die Monate September und Oktober zeigten nur 51,3 (58,9) und 48,8 (50,1) Millionen Pud. Als dann Amerika plötzlich als Käufer am Bakuer Markt erschien, genügten verhältnissmässig geringe Mengen von Petroleum, um die Naphtapreise von 8,54 und 9,41 Kopeken im September und Oktober auf 12,21 und 15,99 Kopeken im November und December heraufschnellen zu lassen. — In der nachfolgenden Tabelle ist die Naphtagewinnung seit dem Jahre 1893 veranschaulicht:

Jahr	Pro- ductive Brunnen- anzahl	Gesamt- aus- beute Mill. Pud	Naphta aus Fontänen Mill. Pud	Ausbeute pro Brunnen Taus. Pud	Mittlere Tiefe in Faden	Neue Bohrungen An- zahl	Vertiefte Bohrungen An- zahl	Geleistete Bohrarbeit in Faden
1893	458	324,5	109,2	709,0	113,76	60	103	10 980
1894	532	297,5	61,0	559,3	119,85	105	101	12 859
1895	604	377,4	112,8	624,8	121,97	158	131	20 864
1896	735	386,1	87,0	526,2	127,87	209	172	28 029
1897	904	421,7	88,0	468,0	128,18	301	155	39 841
1898	1107	485,9	113,3	438,9	131,19	469	213	58 121
1899	1357	525,2	80,4	387,0	133,09	582	196	85 823
1900	1710	600,7	67,8	351,3	139,34	471	255	83 141
1901	1924	671,2	98,0	348,8	145,8	282	309	75 783
1902	1840	636,8	94,4	346,1	154,2	171	249	40 390
1903	1850	596,5	53,5	343,0	161,1	234	278	49 355

Der Rückgang in den Jahren 1902 und 1903 ist nicht lediglich auf Verminderung der Naphta, sondern in erster Linie auf die anhaltend schlechten Preise zurückzuführen. Die mittlere Tiefe ist in zehn Jahren von 113 auf 161 Faden gestiegen, die Ausbeute auf den Brunnen dagegen von 709 000 Pud auf 343 000 Pud gefallen. Während im Jahre 1902 mit 171 Neubohrungen begonnen wurde, hat man im Jahre 1903 bei besseren Preisen deren 234 angelegt. Die Zahl der Vertiefungen zur Erschliessung ergiebigerer Naphtaschichten erreichte mit 278 den zweithöchsten Stand in zehn Jahren. Erfahrungsgemäss kostet ein Bohrloch bis etwa 150 Faden rund 20 000 bis 25 000 Rubel, doch können daraus ebenso leicht 100 000 Rubel und mehr werden, die à fond perdu in der Erde stecken. Die nachfolgenden Tabellen geben Auskunft über die Jahresausbeute auf den bekannten, um Baku gelegenen Hauptnaphtafeldern:

Jahr	Zahl der Boh- rungen	Balachany Ausbeute		Zahl der Fon- tänen	Zahl der Boh- rungen	Subuntschi Ausbeute		Zahl der Fon- tänen
		Gesammte, in Mill. Pud	pro Boh- rung in 1000 Pud			Gesammte, in Mill. Pud	pro Boh- rung in 1000 Pud	
1893	175	57,833	330	1	214	132,607	619	13
1894	193	59,035	305	—	248	132,421	574	4
1895	230	67,558	292	—	268	142,018	529	17
1896	290	85,647	295	1	311	147,804	475	12
1897	387	96,315	248	—	248	162,610	423	32
1898	485	108,836	224	3	457	179,828	393	20
1899	610	114,854	188	1	543	230,757	424	11
1900	736	124,680	169	—	665	251,634	378	5
1901	775	117,783	151	—	780	295,254	378	19
1902	720	101,504	140	—	751	267,159	355	13
1903	693	88,650	127	—	747	230,454	308	—

Jahr	Zahl der Boh- rungen	Romany		Zahl der Fon- tänen	Zahl der Boh- rungen	Bibi Eibat		Zahl der Fon- tänen
		Ausbeute Gesammte, in Mill. Pud	pro Boh- rung in 1000 Pud			Ausbeute Gesammte, in Mill. Pud	pro Boh- rung in 1000 Pud	
1893	33	73,146	2216	11	26	47,494	1826	6
1894	52	61,702	1186	11	27	33,785	1251	12
1895	62	111,408	1796	15	31	47,128	1520	8
1896	84	78,088	929	16	35	69,855	1995	7
1897	106	96,266	912	13	38	62,514	1645	11
1898	113	100,523	889	14	48	96,526	2010	15
1899	138	98,581	714	8	58	80,840	1393	3
1900	185	114,835	620	8	112	109,207	975	12
1901	213	124,156	582	8	143	133,613	934	6
1902	219	139,943	639	15	135	127,433	943	14
1903	221	119,952	542	—	174	157,289	903	—

In den letzten zehn Jahren hat sich also das Gesamtquantum auf den einzelnen Terrains bedeutend vermehrt, wobei die Anzahl der Bohrungen, die immer tiefer werden, bedeutend gestiegen und die Ausbeute für einzelne Bohrungen auf die Hälfte gefallen ist, mit einem Worte, die Naphtagewinnung verlangt heute bedeutende Mehrkosten. Diesen erhöhten Gesteungskosten entsprechen aber nicht immer die erzielten Marktpreise; von 17,9 Kopeken im April 1900 gingen sie im December 1901 auf 5,45 Kopeken herunter. Welche Verluste bei solchen Schwankungen der Industrielle erleidet, ist klar, nimmt man doch heute auf eigenem Lande ohne jedwede Regierungsabgabe den Einstand für ein Pud mit rund 4 Kopeken an. Die Gesamtausfuhr ist im Jahre 1903 etwas zurückgegangen.

Nach Deutschland wurden folgende Mengen Erdölproducte eingeführt:

	1903	1902	1901
Rohöle	32 445 hk	67 210 hk	101 028 hk
Petroleum . . .	9 704 288	9 265 616	9 117 946
Schmieröle . . .	1 478 370	1 256 667	1 189 991
Andere Producte	985 088	775 596	680 434
	12 200 191	11 365 089	11 089 399

Der Gesamtverbrauch Deutschlands an Erdölproducten nimmt somit von Jahr zu Jahr zu. An der Einfuhr beteiligten sich folgende Erdöl erzeugenden Länder:

	Procente der Gesamteinfuhr			Procente der Leuchtöleinfuhr		
	1903	1902	1901	1903	1902	1901
Verein. Staaten	69,7	74,4	78,2	78,6	81,2	85,7
Russland . . .	18,3	18,5	17,1	14,7	14,7	12,8
Rumänien . . .	2,2	2,0	1,3	1,2	0,9	0,4
Oesterreich . .	4,3	2,5	1,8	3,7	1,8	0,5
Andere Länder	5,5	2,6	1,6	1,8	1,4	0,6

Es ist zu erwarten, dass die amerikanische Einfuhr noch weiter zurückgehen wird.

Die Petroleumfelder Californiens haben i. J. 1896 1 252 777 Barrels, i. J. 1903 dagegen 13 692 414 Barrels (à 159 l) ergeben. — Während bis 1897 die Hauptölfelder Puente Bills, Los Angeles, Ventura und Summerland waren, liegen die jetzigen Vorkommen mehr nördlich von den Rändern des californischen Hauptthales; dieselben sind Kern River, Mac Kittrick, Sunset, Midway und Coalinga. (Vgl. J. 1903, 577.)

Die **Roheisenproduction der Welt** wird nach dem Jahresbericht des Vereins für die bergbaulichen Interessen im Oberbergamtsbezirk Dortmund für 1903 auf 47 Millionen Tonnen geschätzt.

Die deutsche Eisenindustrie besprach eingehend E. Schrödter (Stahleisen 1904, 490). Darnach betrug die

Roheisenerzeugung der wichtigsten Länder

	Deutschland	Ver. Staaten	Gross- britannien	Frank- reich	Oesterr.- Ungarn	Russland
	t	t	t	t	t	t
1880	2 729 038	3 897 340	7 875 545	1 725 293	464 234	448 596
1885	3 687 433	4 110 600	7 368 842	1 630 648	714 787	528 170
1890	4 658 451	9 353 020	8 033 052	1 962 196	965 382	927 585
1891	4 641 217	8 413 176	7 525 301	1 897 387	921 846	1 004 745
1892	4 937 461	9 304 428	6 817 274	2 057 258	940 284	919 614
1893	4 986 003	7 239 806	7 089 318	2 003 096	982 707	1 160 737
1894	5 380 038	6 763 906	7 364 745	2 069 714	1 054 520	1 312 760
1895	5 464 501	9 597 449	8 022 006	2 003 868	1 075 000	1 454 298
1896	6 372 575	8 761 197	8 700 220	2 339 537	1 130 000	1 629 810
1897	6 881 466	9 807 123	8 930 086	2 484 191	1 205 000	1 857 000
1898	7 312 766	11 962 317	8 819 968	2 525 075	1 286 388	2 241 290
1899	8 143 132	13 838 634	9 572 178	2 578 401	1 323 999	2 708 749
1900	8 520 540	14 009 870	9 003 046	2 714 298	1 311 949	2 895 636
1901	7 880 088	16 132 408	7 886 019	2 388 823	1 481 525	2 801 162
1902	8 529 900	18 106 448	8 653 976	2 404 974	1 335 000	2 566 000*
1903	10 017 901	18 297 400	8 952 183	2 827 668	1 500 000*	2 345 000*

Stahlerzeugung der wichtigsten Länder.

	Deutschland einschl. Luxemburg	Ver. Staaten	Gross- britannien	Frank- reich	Oesterr.- Ungarn	Russland
	t	t	t	t	t	t
1880	624 418	1 267 700	1 320 561	388 894	134 218	295 568
1885	893 742	1 730 883	2 020 450	553 839	278 783	192 895
1890	1 613 783	4 346 932	3 637 381	581 998	499 600	378 424
1891	1 841 063	3 968 010	3 207 994	638 530	486 038	433 478
1892	1 976 735	5 001 494	2 966 522	682 000	511 143	371 199
1893	2 231 873	4 084 305	2 983 000	664 032	569 676	389 238
1894	2 608 313	4 482 592	3 260 453	663 264	660 426	492 874
1895	2 830 468	6 212 671	3 312 115	899 676	744 547	574 112
1896	3 462 736	5 366 518	4 306 211	1 159 970	880 662	625 000
1897	3 863 469	7 289 300	4 559 736	1 281 595	936 553	831 000
1898	4 352 831	9 075 783	4 639 042	1 441 633	1 062 910	1 095 000
1899	4 791 022	10 832 765	4 933 010	1 529 182	1 127 104	1 494 000
1900	6 645 869	10 382 069	5 130 800	1 565 164	1 145 654	1 830 260
1901	6 394 222	13 689 173	4 982 508	1 465 071	1 142 500	1 815 000
1902	7 780 682	15 186 406	4 987 611	1 568 303	1 143 900	1 730 250
1903	8 801 515	?	5 114 646	1 854 620	?	?

Ausfuhr von Eisen und Eisenfabrikaten (ausschl. Maschinen).

	Deutschland	Grossbritannien	Ver. Staaten
	t	t	t
1880	881 748	3 787 271	3 609
1885	1 049 370	3 128 401	18 627
1890	950 739	4 001 430	46 423
1891	1 166 043	3 240 146	39 201
1892	1 133 676	2 740 217	40 332
1893	1 213 239	2 856 574	66 242
1894	1 439 585	2 699 345	82 111
1895	1 527 894	2 883 559	87 629
1896	1 518 626	3 550 398	198 609
1897	1 392 481	3 686 106	511 108
1898	1 626 223	3 247 368	795 051
1899	1 590 887	3 717 180	848 981
1900	1 548 558	3 540 680	1 040 103
1901	2 347 211	2 900 100	712 411
1902	3 309 007	3 579 104	369 968
1903	3 479 999	3 571 373	331 606

Der Eisenverbrauch des deutschen Zollgebietes.*

	Verbrauch für den Kopf	Erzeugung für den Kopf
1880	39,3 k	61,2 k
1885	56,7	79,9
1890	81,7	97,1
1891	69,7	93,8
1892	74,3	98,8
1893	72,5	98,7
1894	73,0	105,5
1895	71,9	105,1
1896	90,1	121,4
1897	104,1	129,8
1898	105,8	136,6
1899	128,4	150,8
1900	131,7	152,1
1901	90,3	139,5
1902	76,6	149,6
1903	98,1	173,9

Die Stellung der deutschen Eisenindustrie auf dem Weltmarkt bespricht A. Weiskopf (Z. angew. 1904, 1235) wesentlich nach Schrödter's Angaben.

Die Bedürfnisse der Kgl. Preussischen Eisenbahnverwaltung für das Jahr 1904. In dem Voranschlag der Eisenbahnverwaltung für 1904 sind u. a. an Materialbeschaffungen und Ausgaben vorgesehen:

	1904	1903	1904	1903
	t	t	1000 Mk.	1000 Mk.
Schienen	196 060	189 530	22 939	22 554
Kleineisenzeug	83 450	80 650	12 992	12 492
Schwellen	115 850	111 750	12 564	12 293
Weichen	—	—	7 429	6 987
Zusammen	395 310	381 930	55 924	54 326
Steinkohlen, Briketts, Koks und Braunkohlen	6 370 260	6 384 220	70 072	69 583

Frankreichs Roheisenproduction:

Departements	1903 t	1902 t
Meurthe-et-Moselle	1 888 143	1 561 480
Nord	282 381	204 190
Saône-et-Loire	87 438	84 961
Pas-de-Calais	85 188	85 041
Landes	75 029	67 051
Alle übrigen Departements	409 489	402 251
Gesamt-Roheisenproduction	2 827 668	2 404 974

Entwicklung der Stahlproduction in Frankreich.

Jahr	Gesamt- production von bearbeitetem Stahl t	Puddel-, Schmiede-, Cement- und Tiegelstahl u. s. w. t	Gussstahl	
			Bessemer- stahl t	Siemens- Martinstahl t
1830	5 000	5 000	—	—
1840	8 000	8 000	—	—
1850	11 000	11 000	—	—
1860	30 000	30 000	—	—
1865	42 000	31 000	11 000	—
1870	94 000	33 000	61 000	—
1875	256 000	33 000	228 000	—
1880	389 000	29 000	360 000	—
1885	554 000	26 000	404 000	124 000
1890	582 000	35 000	354 000	198 000
1895	715 000	24 000	400 000	291 000
1900	1 227 000	30 000	703 000	494 000
1901	1 175 500	22 500	696 200	456 800
1902	1 231 600	31 400	682 800	517 400

Russlands Eisenerzeugung im J. 1903:

Bezirk	Zahl der Werke	Roheisen t	Gusswaaren I. Schmelzung t	Zusammen t
Nordrussland	2	22 446	16	22 462
Ural	63	621 438	39 108	660 546
Centralrussland . . .	22	75 036	20 558	95 594
Südrussland	12	1 362 307	4 130	1 366 437
Polen	24	307 983	981	308 914
Zusammen	114	2 389 210	64 743	2 451 953

Grossbritanniens Eisenindustrie 1903. Die Erzeugung von Roheisen betrug:

Bezirk	1901 t	1902 t	1903 t
Schottland	1 131 814	1 315 795	1 308 682
Durham	978 207	962 908	1 028 559
Cleveland	1 793 955	1 945 046	2 098 704
West-Cumberland	756 164	813 687	809 446
Lancashire	651 899	680 357	688 607
Südwaies	684 165	768 428	798 255
Lincolnshire	258 938	314 698	323 858
Northamptonshire	229 320	250 018	244 247
Derbyshire	272 347	324 890	314 466
Notts und Leicestershire	271 943	307 505	293 939
Süd-Staffordshire	344 066	370 541	406 968
Nord-Staffordshire	193 650	232 666	234 365
Süd- u. West-Yorkshire	250 759	262 986	281 664
Shropshire	41 300	41 524	47 551
Nordwaies	37 492	62 927	72 877
Zusammen	7 886 019	8 653 976	8 952 183

Siemens-Martin Stahlblöcke:

	1901 t	1902 t	1903 t
Saures Verfahren	2 993 760	2 719 322	2 655 086
Basisches Verfahren	359 795	413 288	518 982
Zusammen	3 353 555	3 132 610	3 174 068

Bessemerstahlblöcke:

	1901 t	1902 t	1903 t
Saures Verfahren	1 133 841	1 175 695	1 337 986
Basisches Verfahren	498 112	679 296	602 592
Zusammen	1 631 953	1 854 991	1 940 578

Die Gesamtproduction von Blei, Kupfer, Zink, Zinn, Silber, Nickel, Aluminium und Quecksilber beträgt nach Angabe der Metallgesellschaft u. d. Metallurg. Gesellsch. in Frankfurt a. M.:

Jahr	Blei	Kupfer	Zink	Zinn	Silber	Nickel	Alu- minium	Queck- silber
1885	452 200	229 000	300 000	44 600	—	—	13	—
1890	540 000	281 000	349 000	56 600	4 387	2 484	175	3 898
1891	599 000	289 000	362 000	60 400	4 805	4 779	333	3 808
1892	629 000	307 000	373 000	65 600	5 188	3 743	487	3 838
1893	628 000	305 000	378 000	68 800	5 434	4 383	716	3 697
1894	622 000	330 000	381 000	74 800	5 409	4 762	1 240	3 638
1895	638 000	354 000	417 000	76 200	5 233	4 388	1 427	3 853
1896	677 000	398 000	424 000	74 200	5 258	4 427	1 790	3 802
1897	702 000	426 000	443 000	71 000	5 360	4 758	3 394	4 034
1898	798 000	456 000	469 000	70 400	5 324	6 898	4 034	3 784
1899	784 000	491 000	489 000	71 800	5 277	7 855	6 098	3 479
1900	836 000	502 000	478 000	79 300	5 612	7 526	7 810	3 202
1901	847 000	529 000	507 000	87 000	5 463	8 810	7 810	2 984
1902	874 000	539 000	545 000	88 900	5 734	8 739	8 112	3 858
1903	880 000	580 000	571 000	91 000	?	9 850	8 252	3 196

Auf die sehr beachtenswerthen wirthschaftlichen Besprechungen derselben Gesellschaften sei verwiesen.

Production von Rohblei in t:

Länder	1890	1895	1900	1901	1902	1903
Deutschland	101 000	111 000	121 500	123 100	140 300	145 300
Spanien	140 300	154 500	154 500	149 500	172 500	163 400
Grossbritannien	48 500	45 500	35 500	35 600	25 800	28 500
Oesterreich	8 300	8 100	10 700	10 200	11 300	*13 300
Ungarn	1 200	2 300	2 000	2 000	2 200	
Italien	17 700	20 400	23 800	26 200	26 500	
Belgien	9 600	15 600	16 400	18 800	19 000	21 000
Frankreich	4 600	7 600	17 000	20 000	18 000	19 000
Griechenland	14 200	16 800	16 800	17 700	15 900	16 800
Russland, Skandina- vien, Türkei	* 2 000	* 3 600	* 4 500	* 4 300	* 4 900	* 8 600
Vereinigte Staaten	129 300	142 300	253 200	253 900	254 500	262 200
Mexiko ¹⁾	22 300	68 000	90 500	89 300	102 000	100 000
Canada ²⁾	—	4 300	19 200	23 700	8 900	8 700
Australien ³⁾	40 500	38 000	67 000	72 000	72 300	71 300
Südamerika, Ost- indien u. s. w.	—	—	3 000	300	200	600
Gesamt	539 500	638 000	835 600	846 600	874 300	880 300

*) Geschätzt.

1) Incl. Bleigehalt der exportirten Erze.

2) Canada: Silberblei und Blei in Erzen.

3) Hier bleibt derjenige Theil der Production ausser Betracht, der nicht nach Europa und Amerika ausgeführt wird.

Die Gesamtproduction Australiens betrug in den Jahren:

	1898	1899	1900	1901	1902	1903
metr. Tonnen:	67 000	87 600	87 100	90 000	90 000	95 000

Production von Kupfererzen und Rohkupfer und Verbrauch von Rohkupfer in Deutschland.

Jahr	Production von Kupfererzen	Production von Rohkupfer aus in- und ausländischem Material	Einfuhr	Ausfuhr	Verbrauch
	t	t	t	t	t
1885	621 400	19 928	13 168	5 706	27 390
1890	596 100	24 427	31 408	8 428	47 407
1895	633 354	25 777	44 365	6 329	63 813
1896	717 346	29 319	56 115	5 996	79 438
1897	700 619	29 408	67 573	7 183	89 798
1898	702 781	30 695	73 291	6 972	97 014
1899	733 619	34 634	70 091	7 061	97 664
1900	747 749	30 929	88 503	5 505	108 927
1901	777 339	31 317	58 620	5 097	84 840
1902	761 921	30 578	76 050	4 678	101 950
1903	772 695	31 214	83 261	4 333	110 142

Bergwerks-Production von Kupfer nach Merton & Cp. (tons à 1016 k.)

	1895	1900	1901	1902	1903
Argentinien	150	75	85	240	135
Australien	10 000	23 020	30 875	28 640	*29 000
Oesterreich	1 110	865	1 015	1 015	1 055
Bolivien — Coro-coro . .	2 250	2 100	*2 000	*2 000	*2 000
Canada	*4 000	8 500	18 800	17 485	19 320
Chile	22 075	25 700	30 780	28 930	30 930
Kapland — Cape Co . .	8 080	6 720	6 400	4 450	5 230
England	580	* 650	532	480	* 500
Deutschland — Mansfeld	14 860	18 390	18 780	18 750	18 975
Andere deutsche Minen .	1 695	2 020	2 940	2 855	2 230
Ungarn incl. Bosnien und Serbien	200	490	320	485	330
Italien	*2 500	2 955	*3 000	3 370	3 100
Japan	18 430	27 840	27 475	29 775	31 360
Mexiko — Boleo	10 450	11 050	10 795	10 785	10 815
Anderemexikan. Minen	1 170	*11 000	19 635	*25 000	*35 000
Neufundland	1 800	1 900	2 000	2 000	2 060
Norwegen	2 685	3 935	3 375	4 565	5 915
Peru	450	8 220	9 520	7 580	7 800
Russland	*5 280	6 740	*8 000	8 675	10 320
Schweden	515	450	450	455	455
Spanien und Portugal .	54 950	52 872	53 621	49 790	49 740
Ver. Staaten v. N.-Amerika { Calumet & Hecla . .	34 454	34 715	36 840	36 270	34 150
{ Andere Lake Minen . .	23 582	24 396	27 295	37 895	54 065
{ Montana Minen	82 589	114 144	105 357	118 930	105 500
{ Arizona	21 429	49 447	56 250	52 455	58 485
{ Andere Staaten . . .	10 246	40 800	39 508	47 320	46 450
Türkei	—	520	980	1 100	1 400
Venezuela — Aroa . .	—	—	—	—	—
	384 565	479 514	516 628	541 295	565 820

Production von Rohzink nach Merton & Cp. (tons à 1016 k.)

	1890	1895	1900	1901	1902	1903
Westdeutschland, Belgien, Holland . .	137 630	172 135	186 470	199 285	200 140	215 690
Schlesien	87 475	94 015	100 705	106 385	115 280	116 835
Grossbritannien . . .	29 145	29 495	29 830	30 055	39 610	43 415
Frankreich und Spanien	18 240	22 895	30 620	27 265	27 080	27 920
Oesterreich	7 135	8 355	6 975	7 700	8 460	9 025
Russland	3 620	4 960	5 875	5 935	8 150	9 745
	283 245	331 855	360 475	376 625	398 670	422 630
Vereinigte Staaten . .	59 851	78 206	110 465	122 830	138 090	139 695
Zus. in engl. tons	343 096	410 061	470 940	499 455	536 760	562 325
Zus. in metr. t	348 585	416 621	478 475	507 448	545 349	571 323

Silber (Hüttenproduction) in t:

Produktionsländer	1897	1900	1901	1902
Deutschland	392,0	415,7	403,8	430,6
Grossbritannien	*420,0	*266,0	283,9	321,5
Frankreich	71,1	85,6	77,5	64,4
Oesterreich-Ungarn	60,5	59,8	62,8	62,7
Belgien	66,9	143,0	167,0	212,0
Spanien und Portugal	83,0	99,9	95,0	97,0
Italien	44,2	31,2	32,5	29,5
Russland	10,8	4,4	5,1	5,2
Schweden	1,2	1,9	1,7	1,4
Norwegen	5,0	4,6	5,7	6,0
Türkei	1,5	*1,5	*1,5	*1,5
Griechenland	—	—	—	—
Serbien	—	—	—	—
Europa	1156,2	1113,5	1136,5	1231,8
Vereinigte Staaten von Nord- amerika	2467,0	3310,0	3088,0	3185,0
Mexiko	800,0	650,0	750,0	900,0
Central- und Südamerika	*500,0	*300,0	*250,0	*200,0
Canada	—	—	—	—
Amerika	3767,0	4260,0	4088,0	4285,0
Australien	237,5	180,0	180,0	205,0
Japan	72,5	59,0	59,0	12,2
Ostindien	—	—	—	—
Gesamt-Production	5233,2	5612,6	5463,5	5734,0

Quecksilber (in t):

Jahr	Vereinigte Staaten von Nordamerika	Spanien	Oesterreich- Ungarn	Russland	Italien	Total
1892	971	1657	542	343	325	3838
1893	1047	1665	512	200	273	3697
1894	1056	1609	519	196	258	3638
1895	1179	1506	535	434	199	3853
1896	1036	1524	564	492	186	3802
1897	965	1728	532	617	192	4034
1898	1058	1691	500	362	173	3784
1899	993	1357	563	360	206	3479
1900	983	1095	550	304	270	3202
1901	1031	754	558	363	278	2984
1902	1195	1425	563	416	259	3858
1903	1010	930	578	362	816	3196

Aluminium (in k).

	Aluminium-Industrie- Actien-Gesellschaft. Werke in Neuhausen (Schweiz), Rheinfelden (Baden) und Lend- Gastein (Oesterreich)	England	Frankreich	Vereinigte Staaten von Nordamerika	Total- Production
1892	237 395	41 000	75 000	133 635	487 030
1893	437 476	—	137 000	141 336	715 812
1894	600 000	—	270 000	370 372	1 240 372
1895	650 000	—	360 000	416 760	1 426 760
1896	*700 000	130 000	370 000	589 676	1 789 676
1897	*800 000	310 000	470 000	1 814 400	3 394 400
1898	*800 000	310 000	565 000	2 358 704	4 033 704
1899	1 600 000	550 000	1 000 000	2 948 381	6 098 381
1900	2 500 000	560 000	1 500 000	3 250 000	7 810 000
1901	*2 500 000	560 000	*1 500 000	*3 250 000	7 810 000
1902	*2 500 000	*600 000	*1 700 000	*3 312 000	8 112 000
1903	*2 500 000	*650 000	*1 700 000	*3 402 000	8 252 000

Seit dem Jahre 1901 lehnen es die Werke ab, nähere Angaben über die Höhe ihrer Production zu machen, die Frankfurter Metallgesellschaft hat daher für 1901 schätzungsweise wieder die Zahlen von 1900 eingesetzt und für 1902 und 1903 Schätzungen, die sie von sachverständiger Seite erhielt.

Goldproduction der Welt¹⁾.

Staaten und Gebiete	Produc- tionsjahr	Production in k	Gesamtwerth in Frchs. ²⁾
Australasien	1902	121 472	418 403 000
Vereinigte Staaten	1902	120 357	414 563 000
Kapland und engl. Bes. in Südafrika (mit Transvaal)	1902	58 053	199 960 000
Russland	1901	35 565	122 501 000
Kanada	1902	31 207	107 491 000
Mexiko	1902	15 277	52 261 000
Britisch-Indien	1902	14 426	49 689 000
Brasilien	1901	4 514	15 548 000
China	1901	4 514	15 548 000
Korea	1902	3 822	13 165 000
Französisch-Guyana	1902	3 642	12 545 000
Ungarn	1902	3 261	11 233 000
Kolumbia	1901	3 115	10 729 000
Britisch-Guyana	1902	2 599	8 952 000
Peru	1901	2 500	8 611 000
Japan	1902	2 475	8 525 000

1) Nach der amtlichen „Statistique de l'industrie minérale en France et en Algérie pour l'année 1902“; Appendice C.

2) Der Werth für 1 k Feingold ist mit 3444,44 Frchs., dem gesetzlichen Werth desselben in Frankreich entsprechend, angenommen.

Staaten und Gebiete	Productionsjahr	Production in k	Gesamtwert in Frs.
Central-Amerika	1901	1 550	5 339 000
Venezuela	1901	1 530	5 270 000
Holländisch-Indien	1902	1 285	4 426 000
Madagascar	1902	1 197	4 123 000
Chili	1901	677	2 332 000
Holländisch-Guyana	1902	486	1 674 000
Equador	1901	395	1 361 000
Bolivia	1901	263	906 000
Grossbritannien und Irland	1902	181	623 000
Deutsches Reich ¹⁾	1902	94	324 000
Schweden	1902	94	324 000
Uruguay	1901	75	258 000
Argentinien	1901	66	227 000
Türkisches Reich	1902	31	107 000
Serbien	1901	29	100 000
Spanien	1902	14	48 000
Oesterreich	1902	12	41 000
Italien	1902	11	38 000
Norwegen	1901	1	3 400
Zusammen		434 790	1 497 608 000

1) Vgl. jedoch S. 554.

Das Kaiserl. Generalconsulat in Newyork macht folgende Angaben über die Goldproduction (in Unzen à 31,10348 g):

	Australien	Afrika	Vereinigte Staaten	Kanada	Russland
1896	2 185 872	2 150 106	2 568 132	136 274	1 041 794
1897	2 690 278	2 818 493	2 774 935	294 582	1 124 511
1898	3 235 638	3 904 721	3 118 398	669 445	1 231 791
1899	4 105 526	3 665 875	3 437 210	1 031 563	1 072 333
1900	3 729 961	562 307	3 829 897	1 350 475	974 537
1901	3 792 364	474 696	3 805 500	1 183 362	1 135 100
1902	3 949 394	1 998 811	3 870 000	1 003 359	1 100 000
1903	4 299 234	3 317 662	3 600 331	943 314	1 134 000

	Mexiko	Sonstige Länder	Zusammen
1896	314 437	1 423 460	9 820 075
1897	362 812	1 418 101	11 483 712
1898	411 187	1 445 194	14 016 374
1899	450 000	1 457 756	15 220 263
1900	435 000	1 802 781	12 684 958
1901	497 527	2 006 307	12 894 856
1902	491 156	2 024 949	14 437 669
1903	500 000	2 100 000	15 894 541

Oesterreichs Bergwerks- und Hüttenbetrieb.

	1903	1902
	t	t
Steinkohlen	11 498 111	11 045 039
Braunkohlen	22 157 521	22 139 683
Ferner wurden gewonnen an		
Koks	1 168 263	1 160 846
Steinkohlenbriketts	122 164	104 896
Braunkohlenbriketts	56 969	60 704
Eisenerz	1 715 984	1 744 298
Manganerz	6 179	5 646
Kupfererz	12 688	8 455
Bleierz	22 196	19 054
Zinkerz	29 544	31 926
Zinnerz	57	46
Wolframerz	49	45
Schwefelkies	4 475	3 720
Hüttenerzeugnisse:		
Roheisen	970 832	991 826
Kupfer	961	913
Blei	12 162	11 263
Glätte	923	1 022
Zink	8 949	8 308
Zinn	34	50

Bosnien und Herzegowina lieferten 1903 467 962 t Braunkohle, ferner als Hüttenproducte:

Quecksilber	81 q
Kupfer	1 907 „
Kupferhammerwaare	462 „
Roheisen	398 331 „
Gusswaare	19 440 „
Walzeisen	166 268 „
Martiningots	176 782 „
Sudsalz	184 590 „

Belgien 1902 (vgl. J. 1903, 571):

	Production	Werth der Production	Mittlerer Werth für 1 t
Steinkohle	22 877 470 t	302 027 860 Francs	13,20
Eisenerze	166 480	679 700	—
Bleierze	164	12 850	78,35
Galmei	284	11 800	41,55
Blenden	3 568	178 720	50,09
Pyrite	710	3 200	4,51
Manganerze	14 440	187 300	12,97
Koks	2 048 070	39 562 800	19,32
Briketts	1 616 520	26 311 260	16,28
Roheisen:			
Frischroheisen	254 710	13 589 000	53,36
Gussroheisen	104 540	5 761 300	55,11
Bessemer-Roheisen	199 170	12 219 500	61,35
Thomas-Roheisen	510 630	31 392 600	61,47
Rohzink	124 780	56 675 000	454,20
Blei	73 357	20 680 100	281,91
Silber	212 922 k	20 990 850	98,58 k

Bergwerks- und Hüttenproduction Spaniens:

	1902	1903
	t	t
Eisenerze	7 904 555	8 304 153
Manganerze	46 069	26 194
Quecksilbererze	26 037	30 370
Golderz	1 764	2 681
Bleierz	100 403	108 660
Silberhaltiges Bleierz	227 645	179 858
Kupfererz	2 618 654	2 799 789
Schwefelerz	15 442	507
Zinkerz	127 618	154 126
Steinkohlen und Anthracit	2 723 308	2 696 611
Braunkohle	84 242	104 232
Eisenkies	145 173	155 739
Hüttenproducte		
Stahl	17 726	24 177
Eisen	46 726	56 514
Roheisen	259 440	302 657
Silber	k 96 975	k 112 778
Quecksilber	1 425	96 847
Gold	g 14 423	g 8 146
Blei	103 190	118 312
Silberhaltiges Blei	74 370	56 687
Schwefel	450	1 680

(Aus „Estadística Minera de España correspondiente al año de 1903 formada y publicada por la Inspección general de Minería“).

Schweden lieferte i. J. 1903:

Steinkohlen	320 390 t
Eisenerze	3 677 520 t
Roheisen	506 825 t
Gold	5,64 k
Silber	1 004,6 „
Blei	670 699,— „
Kupfer	776 038,— „

Die Mineral- und Metallproduction der Vereinigten Staaten von Amerika in den Jahren 1902 und 1903.

	1902		1903	
	Menge	Werth	Menge	Werth
	t	Dollar	t	Dollar
Arsenik	1 227	81 180	535	35 400
Bauxit	27 759	121 465	41 351	179 080
Carborund	1 697	374 150	2 143	472 400
Kohle, Anthracit	37 604 343	88 002 229	66 578 971	150 449 500
Kohle, bitum. u. Cannelkohle	234 807 388	285 909 309	257 104 868	334 056 024
Koks	22 271 614	55 237 500	22 861 217	56 700 000

	1902		1903	
	Menge t	Werth Dollar	Menge t	Werth Dollar
Eisenerz	35 190 299	64 769 546	32 111 239	52 149 157
Pyrite	231 849	971 796	200 122	778 031
Schwefel	7 562	220 560	12 247	262 175
Aluminium k	3 312 258	2 284 590	3 401 976	2 325 000
Antimon	3 280	634 506	3 161	535 486
Kupfer	277 064	71 072 586	304 309	88 834 770
Gold k	120 369	79 992 800	111 992	74 425 340
Roheisen	18 106 448	303 156 995	18 229 925	265 554 032
Blei	254 489	22 829 043	262 206	24 492 402
Nickel k	4 713 544	4 520 293	5 080 287	4 872 000
Platin	—	1 814	—	—
Quecksilber	1 195	1 500 142	1 010	1 295 083
Silber k	1 726 229	29 415 000	1 757 943	30 520 688
Zink	143 552	15 317 342	141 811	16 882 844
Alle Metalle	—	530 725 111	—	509 037 145

(Eng. Min. 1904, 3.)

Japan's Mineralindustrie lieferte nach dem amtlichen Bericht des japanischen Finanzministeriums:

Jahr	Kohle	Erdöl	Gold	Silber	Kupfer	Eisen
	t	t	Mommé	Mommé	Kin	Kwan
1886	1 374 209	4 011	123 888	8 982 577	16 290 325	3 669 054
1887	1 746 296	3 030	138 838	9 498 097	18 439 613	4 071 546
1888	2 022 968	3 960	167 788	11 936 894	22 290 711	4 851 851
1889	2 388 614	5 587	204 939	11 458 127	27 090 181	5 347 931
1890	2 608 284	5 439	193 762	14 091 754	30 192 447	5 603 481
1891	3 175 844	5 598	192 560	15 645 273	31 721 799	4 616 785
1892	3 175 670	7 289	186 805	16 063 426	34 544 539	5 031 466
1893	3 319 601	9 414	196 372	18 469 285	30 025 201	4 535 305
1894	4 268 135	15 198	209 509	19 209 527	33 186 229	5 182 463
1895	4 772 654	14 949	239 041	19 272 544	31 856 887	6 870 306
1896	5 019 690	20 840	256 519	17 156 666	33 464 615	7 299 579
1897	5 188 157	23 122	276 427	14 478 485	33 982 217	7 464 364
1898	6 696 033	28 074	309 145	16 118 242	35 939 592	6 296 225
1899	6 721 798	47 468	446 716	14 978 060	40 459 709	6 151 033
1900	7 429 457	76 750	566 535	15 681 595	40 528 612	6 857 463
1901	8 945 939	98 379	660 153	14 598 749	45 652 927	18 680 043

1 Mommé = 3,75 g. 1 Kin = 600 g. 1 Kwan = 3,75 k.

Die chemische Industrie in Japan. In Japan gibt es zur Zeit 840 Betriebe, welche Fachchemiker beschäftigen. Die Regierung unterstützt die zahlreichen Unterrichtsanstalten und technischen Gesellschaften für Färberei, Lackierkunst u. s. w. und unterhielt im letzten Jahre 79 Laboratorien, die sich mit Unterricht zwecks rationeller Verwerthung der Fischereiproducte, Ausnutzung der in Japan besonders zahlreich vorkommenden Algenarten, Herstellung von Fischdünger, Speisesalzen u. s. w. befassen. Die Einfuhr von Chemikalien,

Drogen und Arzneimitteln nach Japan und die Betheiligung Deutschlands an derselben gestaltete sich folgendermaassen:

	1903		1900	
	Ins- gesamt	aus Deutschland	Ins- gesamt	aus Deutschland
	Werth in Yen			
Essigsäure	126 040	88 098	69 151	60 867
Bohrsäure	61 291	40 722	70 133	34 718
Carbolsäure	235 777	154 574	223 046	47 221
Salicylsäure	101 796	101 510	167 470	167 318
Gerbsäure	10 695	10 695	44 941	27 557
Weinsteinsäure	34 764	9 713	70 434	39 883
Ammoniumcarbonat	54 135	2 004	73 170	10 600
Anilinsalze	54 767	27 364	—	—
Antifebrin	20 501	18 035	38 506	31 788
Antipyrin	67 401	42 814	56 635	51 286
Salpetersaures Wismuthoxyd	129 420	122 005	242 549	235 081
Borax	15 784	4 588	20 731	13 483
Salzsaures Cocain	88 604	80 535	83 413	72 625
Kreosot (Carbonat)	16 415	14 472	19 521	19 521
Glycerin	218 505	108 330	89 294	35 267
Morphium	49 070	33 421	57 872	15 556
Nicht krystallinischer Phosphor	268 423	133 139	244 979	26 369
Gelber Phosphor	86 548	29 257	79 090	5 575
Doppeltchromsaures Kali	32 982	2 536	78 183	11 048
Bromkalium	71 313	61 787	99 136	97 036
Chlorsaures Kali	750 587	84 284	679 312	142 015
Chinin	49 471	26 870	100 312	87 705
Saccharin	36 362	31 626	14 742	5 758
Salpeter	20 621	4 136	113 494	6 145
Calcinierte Soda	396 633	.	482 877	.
Doppeltkohlensaures Natron	153 808	.	153 564	7 719
Aetznatron	705 053	2 251	929 526	2 286
Salicylsaures Natron	20 852	17 591	36 260	32 327

Salzgewinnung und Besteuerung im deutschen Zollgebiet während des Rechnungsjahres (1. April 1903 bis 31. März 1904).

Im Rechnungsjahr 1903 sind im Umfange des deutschen Zollgebiets kochsalzhaltige Producte aller Art in 106 einzelnen Anlagen hergestellt. Unter diesen befanden sich 20 Steinsalzwerke, und zwar 6 Staatswerke, 14 Privatwerke, in denen das Salz bergmännisch gewonnen wird. In 63 Salinen, und zwar 20 Staatswerken und 43 Privatwerken wurde Salz aus wässeriger Lösung dargestellt, und ausserdem wurde in 23 Fabriken Kochsalz in mehr oder weniger reinem Zustande auf chemischem Wege als Nebenproduct gewonnen. Es wurden im ganzen Zollgebiet

	producirt	abgesetzt
Steinsalz aller Art	881 357 t	870 860 t
Siedesalz	613 713	613 453
Viehsalzlecksteine	10	42
Pfannensteine	4 892	2 786
Andere Salzabfälle	14 684	13 705
zusammen	1 514 656	1 500 846
dagegen 1902	1 415 271	1 411 942

Von den im Rechnungsjahre 1903 abgesetzten 1 500 846 t wurden

auf den Salzwerken und Salinen versteuert	214 752
steuerfrei abgelassen, denaturirt	219 526
steuerfrei abgelassen, undenaturirt	48 286
mit Begleitschein nach dem deutschen Zollgebiet versendet	621 067
mit Begleitschein nach dem Zollaussland versendet	397 215

Gegen Entrichtung der Abgaben oder abgabenfrei abgelassenes Speisesalz betrug 466 296 t. Die Menge des zu anderen als zu Speisezwecken abgabenfrei in den Verbrauch übergegangenen Salzes betrug 649 968 t, 1902: 618 809 t.

Ausgeführt wurden aus dem deutschen Zollgebiet

	1900 t	1901 t	1902 t	1903 t
zusammen	229 936	297 219	355 248	399 575
darunter:				
nach den deutschen Zollausschlüssen	6 494	6 600	6 809	5 971
Belgien	37 256	42 084	49 570	52 225
Dänemark	16 327	14 429	16 796	18 327
Grossbritannien	5 602	4 261	6 927	9 952
den Niederlanden	35 170	42 513	38 742	42 914
Norwegen und Schweden	30 689	33 685	34 985	41 640
Oesterreich-Ungarn	27 862	33 976	39 137	44 263
Russland	12 048	14 186	15 160	13 625
der Schweiz	1 441	1 952	2 683	2 980
Afrika	4 901	4 568	9 565	9 337
Britisch-Indien	42 303	84 734	59 952	92 495
Japan	5	3 657	3 105	2 001
Amerika	4 115	6 547	63 658	61 742
Australien	4 977	3 535	3 083	168
Es wurden eingeführt	22 013	24 417	25 312	19 737

Der Salzverbrauch im deutschen Zollgebiete betrug

	1900 t	1901 t	1902 t	1903 t
Speisesalz:				
einheimischem	414 957	414 765	430 183	449 313
fremdem	19 303	21 568	22 060	16 983
zusammen	434 260	436 333	452 243	466 296
an anderem Salz:				
einheimischem	562 807	601 308	615 558	647 214
fremdem	2 710	2 849	3 251	2 754
Gesamtverbrauch	999 777	1 040 490	1 071 052	1 116 264

Auf den Kopf der Bevölkerung berechnet sich im Rechnungsjahre 1903 der Verbrauch an Speisesalz auf 7,9 k, an anderem Salz auf 11,0 k, im Gesamtverbrauch auf 18,9 k.

Zu anderen als Speisezwecken wurden verwendet:

	1900 t	1901 t	1902 t	1903 t
Viehfütterung	109 949	101 695	105 024	108 189
Düngung	3 441	3 795	6 577	3 487
Soda- und Glaubersalzfabriken	254 433	279 063	256 896	279 630
Chemischen und Farbenfabriken	102 553	107 862	125 734	141 400
Seifen- und Kerzenfabrikation	10 532	10 793	12 334	13 163
Lederindustrie	37 827	40 221	41 925	43 642
Metallwaarenindustrie	21 899	36 170	41 373	35 158
Glas- und Thonwaarenindustrie	2 443	2 638	2 953	2 974
Sonstige Verwendung in der Technik	22 440	21 920	22 993	22 325
Zusammen	565 517	604 157	618 809	649 968

Die Einnahmen an Salzzoll und Salzsteuer betrugen 1903:		
Roheinnahmen an Salzzoll	1 789 988 Mk.	
„ „ Salzsteuer	53 737 112 ..	
Salzzoll und Salzsteuer zusammen		55 527 100 Mk.
ab: Ausfuhrvergütung auf gemeinschaftliche Rechnung . . .	14 501 ..	
Reineinnahme im Rechnungsjahre 1903	55 512 599 Mk.	
Dagegen im Rechnungsjahre 1902	53 824 549 ..	

Stein- und Seesalzproduction der Staaten und Ländergebiete.

Staaten und Gebiete	Jahr	Production t	Gesamtwerth der Production an den Er- zeugungsorten	Durch- schnitts- werth pro Tonne
			Frcs.	Frcs.
Vereinigte Staaten	1901	2 649 000	34 278 000	12,94
Russland	1900	1 968 000	nicht bekannt	
Grossbritannien und Irland .	1902	1 924 000	14 560 000	7,56
Deutsches Reich	1902	1 583 000	24 963 000	15,77
Indien und engl. Bes. in Asien	1901	1 120 000	9 446 000	8,43
Frankreich	1902	864 000	12 465 000	14,42
Japan	1900	659 000	24 252 000	36,80
Italien	1902	458 000	3 557 000	7,76
Spanien	1902	426 000	3 537 000	8,30
Oesterreich	1902	311 000	48 989 000	157,62
Ungarn	1901	184 000	30 348 000	164,86
Kanada	1902	57 000	1 495 000	26,23
Australien	1901	43 000	1 207 000	27,85
Algerien	1902	27 300	564 000	20 69
Griechenland	1900	22 400	1 741 000	77,73
Französische Colonien . . .	1902	21 600	70 000	3,22
Kapland und engl. Bes. in Afrika	1901	12 000	798 000	67,48
Zusammen (rund)		12 329 000	:	

(„Stat. de l'Industrie minérale en France 1902“).

Die Salpeterausfuhr Chiles beträgt seit 1840:

In den Jahren	Gesammtausfuhr	Durchschnittliche Jahresausfuhr
1840—1844	73 232 t	14 640 t
1845—1849	94 806	18 961
1850—1854	149 960	29 992
1855—1859	259 394	51 879
1860—1864	327 034	65 407
1865—1869	487 324	97 405
1870—1874	1 095 628	219 125
1875—1879	1 365 418	273 083
1880—1884	2 220 926	444 185
1885—1889	3 318 520	663 704
1890—1894	4 813 670	961 734
1895—1899	6 204 636	1 240 927
1900—1903 (4 Jahre) .	5 537 396	1 383 349
Zusammen	25 947 944	—

Chiles Salpeterausfuhr nach den verschiedenen Ländern i. J. 1903. Nach Veröffentlichung der Asociación Salitrera de Propaganda in der Chilean Times betrug die Ausfuhr von Salpeter aus Chile in spanischen Quintals (46 k):

Bestimmung	1903	1902	1901
Deutschland	8 788 434	7 362 216	7 877 757
Grossbritannien od. europ. Continent auf			
Ordre	5 556 511	7 924 414	6 570 482
Grossbritannien direct	1 606 178	1 322 445	1 293 062
Vereinigte Staaten, Ostküste	4 931 629	5 042 382	3 763 141
desgl. Westküste	982 646	558 457	519 559
Frankreich	4 759 355	2 034 217	3 580 015
Holland	2 051 351	1 416 306	2 162 633
Belgien	1 775 457	1 277 068	390 050
Italien	562 123	1 162 662	488 843
Sandwich-Inseln	262 472	213 572	128 232
Mittelmeerhäfen	159 590	383 671	138 259
Spanien	124 600	70 628	—
Japan	55 811	440	56 100
Mauritius	53 627	—	48 893
Im Ganzen einschliesslich anderer Länder	31 683 294	30 089 440	27 385 228

Die Ausfuhr von Schwefel aus Sicilien betrug i. J. 1903 475 508 t; sie richtet sich nach Oesterreich 17 926 t (1902: 19 086) — Belgien 15 233 t (1902: 12 323) — Frankreich 74 372 t (1902: 67 249) — Deutschland 32 553 t (1902: 25 906) — Griechenland und Türkei 22 133 t (1902: 20 548) — Holland 5 157 t (1902: 8 648) — Italien 45 572 t (1902: 45 603) — Russland 15 068 t (1902: 17 295) — Skandinavien 28 292 t (1902: 24 918) — Spanien und Portugal 18 163 t (1902: 12 863) — Grossbritannien 19 210 t (1902: 25 477) — Vereinigte Staaten 155 996 t (1902: 168 919).

Englands chemische Industrie i. J. 1903. Das Hauptaugenmerk Seitens der Inspectoren wurde den entweichenden Abgasen zugewendet. Im Durchschnitt der Analysen wurden gefunden:

	pro 1 cbm
Salzsäure in den Kamingasen von Alkaliwerken	0,188 g
Salzsäure in den Kamingasen von Salzwerken	0,124 „
Aus den Bleikammern entweichende saure Gase (als SO ₂)	2,861 „
Säuregehalt aller Kamingase (als SO ₂)	1,670 „
Kamingase der Düngerfabriken (als OS ₂)	0,559 „

In den Alkaliwerken wurden durchschnittlich 98,47 Proc. der Gesamtsalzsäure condensirt, während das entsprechende Gesetz vom Jahre 1881 eine Mindestcondensation von 95 Proc. vorschreibt.

Der Betrieb der Alkaliwerke hat wenig Anlass zu Klagen gegeben. Die Landwirthe in Widnes, dem Centrum der Alkaliindustrie, beschwerten sich wohl wiederholt über Verunreinigung der Atmosphäre durch saure Abgase, doch konnte nicht festgestellt werden, ob dieselben nicht den metallurgischen Fabriken zuzuschreiben sind, welche dort zahlreich vertreten sind, die jedoch der Regierungscontrole noch nicht unterstehen.

Mit der Aufarbeitung von Alkalirückständen beschäftigt sich je eine Fabrik in Durham, Gloucestershire und Worcestershire, während die übrigen Fabriken in Lancashire concentrirt sind. In diesen Anlagen wurde übermässig hoher Säuregehalt in den Kaminen beobachtet, durch welche, nach der Verbrennung zu Schwefeldioxyd, die aus feinem Schwefel, Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure bestehenden Gase abgesaugt werden.

Die besten Bedingungen einer vollständigen Absorption von H₂S und SO₂ wurden deshalb im Regierungslaboratorium zum Gegenstand besonderen Studiums

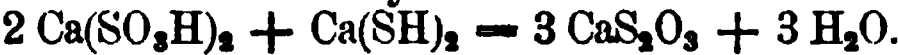
gemacht, wobei gefunden wurde: a) Die als Hydrat oder Carbonat in Lösung befindliche Base reagirt mit H_2S und SO_2 unter Bildung löslicher Hydrosulfide oder unlöslicher Sulfite. b) Die schweflige Säure reagirt mit dem unlöslichen Calciumsulfid nach den Gleichungen:



c) Der zugeführte Schwefelwasserstoff und derjenige, welcher im Stadium b) sich bildet, reagirt mit unlöslichem Calciumsulfid:



d) Calciumbisulfit und Calciumhydrosulfid setzen sich in Thiosulfat um:



Die United Alkali Company errichtete eine Versuchsanlage mit Absorptionsapparaten, welche ähnlich dem Porion-Verdampfer und dem Gaskühler beim Mond-Generator beschaffen sind, und es gelang damit, den Gesamtsäuregehalt der Kaminabgase auf ungefähr $\frac{1}{4}$ zu vermindern.

Im Zusammenhang damit wurden die Vorgänge im Claus-Ofen experimentell untersucht, und zwar mit Hinblick auf die verschiedenen Contactsubstanzen, auf die Geschwindigkeit der Gasführung, die Temperatur und Zusammensetzung.

Bei den Schwefelsäurefabriken, welche nach dem Contactverfahren arbeiten, ist es bislang noch nicht gelungen, den Säuregehalt der Abgase auf das Limit von 4 grains zu bringen. Der Uebelstand machte sich besonders bei dem Mannheim-Process geltend, bei welchem die Ueberführung von schwefliger Säure in Schwefelsäureanhydrid in zwei Stadien vorgenommen wird. Zwischen den beiden Stadien ist nämlich eine Wiedererhitzung des Gasgemisches nothwendig, bei welcher Verluste durch Undichtheiten schwer vermeidlich sind.

Die Concentration der Kammerensäure durch überschlägige Erhitzung ist noch nicht durch bessere Verfahren ersetzt worden. Für die weitere Concentration arbeitet grösstentheils das Faure-Kessler-System, während man von den Platinapparaten mit Platinhut wegen ihrer Kostspieligkeit fast ganz abgekommen ist.

Für Kunstdüngerfabriken betrug die Einfuhr von Rohstoffen: Guano 28 000 t, Mineralphosphate 392 714 t und Natronsalpeter 115 000 t. Die Fabrication von Superphosphaten ist fast gänzlich auf importirte Mineralien angewiesen. Die Ausfuhr von Ammoniumsulfat betrug i. J. 1903: 162 300 t, der Inlandsverbrauch 71 700 t.

Die Ammoniaksalz- und Gaswasserwerke nahmen an Zahl beständig zu. Während im Süden Englands die Abgase durch Verbrennung und nachherige Kalkabsorption verwerthet werden, bedienen sich die Werke im Norden hauptsächlich der Claus-Regeneratoren. Die Production an Ammoniumsulfat war:

	1903	1902	1901
Gaswerke	149 489	150 055	142 703
Eisenhütten	19 119	18 801	16 353
Schweelereien	37 353	36 931	40 011
Koksöfen	17 438	15 352	12 255
Generatoren u. dgl.	10 265	8 177	5 891
	233 664	229 316	217 213

Im Jahre 1904 dürfte die Ammoniakgewinnung in den mit South-Wales-Kohle arbeitenden Kokereien bedeutend zunehmen und in Yorkshire, im Norden von England, sowie in Schottland sind grosse Generatorgaswerke im Bau, welche Ammoniak als Nebenproduct gewinnen werden.

Mehrere Cementfabriken wurden auf continuirliche Beschickung und Leerung mit rotirenden Cylinderöfen abgeändert. Die Zuführung von Brennmaterial und Luft gelingt jedoch nicht regelmässig genug, wodurch sich Rauchplage nicht vermeiden lässt, besonders da auf einem kleinen Flächenraum viele solcher Oefen beisammenstehen, deren jeder seinen eigenen Kamin hat.

Die Arsenikfabriken sahen sich zu Betriebseinstellungen oder -reduktionen veranlasst. Die Production von rohem und raffinirtem Arsenik fiel von 3361 t im vorhergehenden Jahre auf 213 t im Berichtsjahre.

In den Venetianerroth-Fabriken entweichen noch stets saure Abgase. In South-Wales ist eine neue Fabrik zur Herstellung von Eisenoxydfarben aus Vitriol nur mit dem Vorbehalt gestattet worden, dass die weitgehendste Condensation der Abgase vorgenommen werde. Dieselbe wird erst im Jahre 1904 in Betrieb kommen. (Z. angew. 1904, 1257.)

Natürliche Soda in Aegypten. Nach einem Vortrage von F. Bryant (J. Chemical) befinden sich die bedeutendsten und wichtigsten Ablagerungen von natürlicher Soda in Aegypten in der lybischen Wüste, ungefähr 40 englische Meilen nordwestlich von Kairo. In einem Thale, das sich vom Benizaloama bis nach Gaar in nordwestlicher Richtung 21 engl. Meilen weit erstreckt, stösst der Reisende auf eine Reihe Seen, welche sämmtlich einen hohen Procentsatz Salz enthalten und ausserdem grösstentheils alkalisch sind. Das Bett dieser Seen besteht aus natürlicher Soda, welche von einer Schicht Salz von wechselnder Mächtigkeit bedeckt ist. Die Soda selbst kommt in mehreren Varietäten vor. Die reichste derselben ist das sog. „gem. Natron“, eine harte, krystallinische Ablagerung von hohem alkalischen Gehalt. Andererseits bildet die „kortei“ genannte Varietät eine ausserordentlich weiche Soda, die aus einer Masse kleiner nadelförmiger Krystalle zusammengesetzt ist und gewöhnlich unter einer Schicht Salz von 15 bis 20 cm Mächtigkeit angetroffen wird. An Orten, wo diese Varietät gefunden wird, sind die anderen gewöhnlich nicht vorhanden. „Gem. Natron“ wird in der Regel unterhalb Ablagerungen einer dritten Varietät, „trona sultani“, angetroffen. Da diese Varietät in grösseren Mengen, als die anderen beiden, vorkommt, auch während des Sommers, wenn die Seen ausgetrocknet sind, ohne Schwierigkeiten abgebaut werden kann, so hat man dieselbe bisher hauptsächlich als Rohmaterial zur Erzeugung von Soda verwendet. An dem Rande der Seen, besonders auf der südlichen Seite, finden sich ausgedehnte Felder von „Korcheff“ in Form einer Incrustation des Sandes. Wie Bohrungen nachgewiesen haben, befindet sich unter einer 1 m mächtigen gelben Sandschicht eine andere Sandschicht, welche Natronkrystalle bis zu einer durchschnittlichen Tiefe von ungefähr $\frac{1}{2}$ m enthält. Unterhalb dieser Schicht befindet sich nasser thoniger Sand von 40 bis 50 cm Mächtigkeit und schliesslich ein mächtiges grünliches Thonlager. Das Oberwasser sickert durch die die Krystalle enthaltende Schicht hindurch, wird durch die Capillarität wieder der Erdoberfläche zugeführt und hier durch die Sonnenwärme verdampft, wobei sich der alkalische Gehalt des Wassers absetzt und die gelblichweisse Kruste bildet, welche langsam von Jahr zu Jahr an Mächtigkeit zunimmt.

Bryant hat neuerdings eine reine Form von Natron gefunden, die an der Oberfläche der „Korcheff“-Varietät und zwischen den Incrustationen efflorescirt. Diese Varietät kommt in Form eines reinen weissen Pulvers vor, das mehr als 80 Proc. Alkali (als Natriumcarbonat berechnet) enthält, und kann in späterer Zeit eine grosse praktische Bedeutung erlangen, da das Alkali durch die Thätigkeit des Wassers und die spätere Einwirkung der Sonne in sehr reiner Form efflorescirt.

Die Zusammensetzung der drei wichtigeren Varietäten von ägyptischem Natron zeigen nachstehende Analysen:

	Gem. Natron	Sultani	Korcheff
Kohlensaures Natrium	42,71	36,85	35,56
Saures kohlensaures Natrium	33,79	28,59	17,22
Wasser (chemisch und mechanisch)	16,56	15,68	14,80
Chlornatrium	1,83	8,43	7,49
Schwefelsaures Natrium	1,91	5,00	6,63
Unlösliche Stoffe (Kieselerde, Calciumsulfat, Calciumcarbonat, Eisenoxyd)	3,19	5,38	18,30

Wie ersichtlich, entsprechen die ersten beiden Analysen der Formel Na_2CO_3 , NaHCO_3 , $2\text{H}_2\text{O}$. Dadurch findet sich die Ansicht von Chatard, dass

natürliche Soda nicht das Sesquicarbonat, sondern ein „ $\frac{4}{3}$ Carbonat“ sei, bestätigt. Bei der „Korcheff“-Varietät ist dagegen der Gehalt an freiem Kohlendioxyd nicht ausreichend, um der vorstehenden Formel zu entsprechen; es erklärt sich dies durch die schnelle Verdampfung und die beständige Einwirkung der Sonnenwärme.

Die Zahl der Seen beläuft sich auf 11, ihre Farbe ist roth, was an der grossen Zahl der darin enthaltenen Artemia-Pflanzen herrührt. Der Wasserspiegel befindet sich einige Meter unterhalb des Spiegels des Mittelländischen Meeres. Auf ihrer nördlichen Seite werden die Seen von einer Schilfpflanze eingefasst, welche von den Eingeborenen „bourdi“ genannt wird. Die Abwesenheit einer entsprechenden Vegetation auf der südlichen Seite erklärt sich dadurch, dass durch die meistentheils von Norden nach Süden wehenden Winde die südlichen Küstenstriche mit Sodastaub bedeckt wurden, welcher das Wachsthum der Pflanzen vernichtet.

Folgende Tabelle enthält die Namen, den Umfang, die Tiefe und die Alkalinität der verschiedenen Seen, und zwar beginnend mit dem am nordwestlichsten gelegenen:

Name des Sees	Areal in qm	Durchschnittliche Tiefe im April cm	Gehalt an Natriumcarbonat im April Proc.	Natriumcarbonat in Lösung
Gaar	2 500 000	21,0	1,53	8 032
Khadra	300 000	46,0	7,63	10 157
Baida	1 600 000	17,0	2,50	6 800
Zukum	1 200 000	22,0	6,13	16 183
Homra	650 000	57,0	5,00	18 525
Abu Ma'Ma . .	100 000	10,0	10,39	1 039
Abu Gebara . .	208 145	46,0	4,62	4 423
Ruzaniah . . .	916 917	29,4	1,91	5 148
Um Risha . . .	2 358 230	15,0	3,50	6 003
Fazda	1 200 000	61,3	3,51	25 819
Muluk	200 000	19,0	1,81	326

zusammen: 102 455

Das gesammte Areal der Seen stellt sich hiernach, unter Zurechnung von ausserhalb desselben liegenden kleinen Wasserplätzen, auf ungefähr 12 Millionen Quadratmeter und ihr Alkaligehalt auf ungefähr 100 000 t.

Der Wasserspiegel der Seen ist grossen Schwankungen unterworfen, er steht am höchsten im April und am niedrigsten im September; dann sind die Seen tatsächlich zum grössten Theil oder überhaupt gänzlich ausgetrocknet. (Vgl. Z. angew. 1904, 214.)

Auswärtiger Handel des deutschen Zollgebiets im Jahre 1903.

Der folgende Specialhandel umfasst:

a) bei der Einfuhr: 1. die Einfuhr in den freien Verkehr unmittelbar oder mit Begleitpapieren, oder von Freibezirken, Niederlagen und Konten, 2. die Einfuhr zur Veredelung auf inländische Rechnung unter Zollaufsicht;

b) bei der Ausfuhr: 1. die Ausfuhr aus dem freien Verkehr, einschliesslich der unter Steueraufsicht ausgehenden, einer Verbrauchs- oder Stempelabgabe unterliegenden inländischen Waaren (Bier, Branntwein, Salz, Schaumwein, Spielkarten, Tabak, Zucker), 2. die Ausfuhr nach der Veredelung auf inländische Rechnung unter Zollaufsicht. — Das Zollauschlussgebiet Bremen wird wie die Freibezirke behandelt.

Der hier fehlende Gesamt-Eigenhandel umfasst:

a) bei der Einfuhr: 1. die Einfuhr in den freien Verkehr, mit Ausnahme der von Freibezirken, Niederlagen und Konten, 2. die Einfuhr im gesamten Veredelungsverkehr, 3. die Einfuhr in Freibezirke, auf Niederlagen und Konten;

b) bei der Ausfuhr: 1. die Ausfuhr aus dem freien Verkehr, einschliesslich der unter Steueraufsicht ausgehenden, einer Verbrauchs- oder Stempelabgabe unterliegenden inländischen Waaren (Bier, Branntwein, Salz, Schaumwein, Spielkarten, Tabak, Zucker), 2. die Ausfuhr im gesamten Veredelungsverkehr, 3. die Ausfuhr aus Freibezirken, von Niederlagen und Konten.

Specialhandel	E i n f u h r		A u s f u h r	
	hk	1000 Mk.	hk	1000 Mk.
Vieh und andere lebende Thiere (Grossvieh Stückzahl)	2 848 259	263 795	213 759	22 254
Sämereien und Gewächse für Aussaat, Futter u. s. w. . .	2 128 718	78 813	790 402	37 100
Abfälle, Düngungsmittel u. verschiedene thierische Producte	25 480 569	211 102	6 098 836	38 683
Brennstoffe	154 186 058	164 040	209 844 022	289 940
Holzkohlen	169 872	780	94 481	552
Brennholz	1 408 892	1 832	1 270 384	1 906
Braunkohlen	79 621 226	57 327	224 993	157
Steinkohlen	67 665 128	94 321	173 899 342	219 360
Koks	4 328 191	8 333	25 233 514	52 634
Torf	146 399	104	169 856	136
Press- und Torfkohlen, Feueranzünder	846 350	1 343	8 951 452	15 195

Specialhandel	E i n f u h r		A u s f u h r	
	hk	1000 Mk.	hk	1000 Mk.
Nahrungs- und Genussmittel .	88 975 646	1 688 474	29 146 407	487 815
A. Nahrungsmittel thierischen Ursprungs.				
Rohe und einfach zubereitete Verzehrggegenstände . .	4 963 981	236 860	244 738	18 420
Fabrikate	1 538 751	169 808	36 362	5 168
B. Getreide und andere mehlige Nahrungsstoffe.				
Rohstoffe	63 574 167	711 173	7 993 926	77 704
Fabrikate	2 049 016	43 862	3 200 901	54 200
C. Obst, Früchte, Gemüse, frisch und getrocknet . .	6 906 584	150 227	1 183 646	20 099
Gewürze, Kochsalz	422 553	20 696	4 211 072	49 425
Kaffee und Kaffeesurrogate, Cacao, Thee.				
Rohstoffe	2 208 538	178 172	48 916	684
Fabrikate	24 822	2 039	24 490	1 755
Kaffeesurrogate, wie: Eicheln, Erdmandeln, Feigen, Dattelnkerne, Getreide, Malz u. dgl., gebrannt, geröstet u. dgl. .	166	8	7 966	297
Cichorien, gebrannt oder gemahlen	16 388	866	8 069	266
Zucker, Sirup, Melasse (vgl. Bd. 2)	59 754	2 094	10 313 881	188 601
Gegohrene Getränke (vgl. Bd. 2)	1 537 240	57 720	1 776 324	54 158
Confitüren, Conserven . . .	40 148	7 572	102 187	12 484
Tabak und Tabakfabrikate.				
Rohstoffe	624 932	90 735	2 800	238
Fabrikate	25 210	18 016	7 164	4 929
Industrie der Fette, fetten Öle und Mineralöle	22 485 204	368 908	1 100 912	46 636
Rohstoffe	9 141 869	208 107	418 884	15 248
Fabrikate	13 343 335	160 801	682 028	31 388
darunter:				
Cacaoöl, Cacaobutter . . .	158	35	11 906	2 560
Stearin- und Palmitinsäure, Paraffin	94 966	4 748	11 322	838
Ozokerit, gereinigt; Ceresin	901	117	20 266	2 635
Glycerin, gereinigtes . . .	10 810	1 167	31 074	3 232
Olivenöl in Fässern . . .	27 752	2 401	1 181	120
" " " amtlich denaturirt	87 349	4 306	Nur für die Einfuhr	
Baumwollsaamenöl	200 985	8 648		
" " " amtlich denaturirt	197 888	7 518	—	—
Leinöl in Fässern	66 415	2 289	996	37
Palmöl (Palmbutter, Palmfett)	129 834	5 258	7 562	327
Palmnussöl, Cocosnussöl . .	90 914	3 731	335 064	12 985
Rüböl, Rapsöl in Fässern .	1 620	45	99 689	3 444
Petroleum, gereinigt. . . .	9 704 288	82 051	520	8

Specialhandel	E i n f u h r		A u s f u h r	
	hk	1000 Mk.	hk	1000 Mk.
Petroleumdestillate, andere	64 980	531	1 823	31
Schmieröle, mineralische	1 478 370	20 402	12 261	174
Mineralöl (auss. Steinkohlen- theerölen) f. d. Reinigung	875 259	6 746	—	—
Rohstoffe und Fabrikate der chemischen In- dustrie und Pharmacie (vgl. J. 1903, 579)	22 856 824	350 817	16 866 809	448 244
Rohstoffe.				
Rohstoffe der chem. Industrie	13 347 094	118 717	5 833 738	16 983
darunter:				
Chilesalpeter	4 671 299	82 916	175 826	3 209
Schwefel	415 446	4 570	10 516	126
Weinstein	21 623	2 054	6 152	984
Abraumsalze (sog. Stass- furter)	3 880	7	5 013 854	10 278
Flussspath	572	2	130 282	521
Kryolith	10 815	703	8 493	216
Bauxit, ungereinigt	223 158	893	185	1
Magnesia, natürl. kohlen.	149 583	524	28 128	98
Strontian	241 830	725	8 186	139
Chromerz	139 193	1 022	369	3
Manganerze	2 237 089	8 185	111 382	590
Schlempekohle	1 052	19	19 261	327
Schwefelkies	5 193 174	17 010	326 109	491
Drogen zum Heilgebrauche und zu Parfümerien	197 650	28 297	45 683	7 154
Harze aller Art; Abfälle zur Leimfabrikation	2 319 579	45 256	860 126	12 565
Gähr- und Klärmittel	95 248	2 253	36 927	1 500
Rohe Farbematerialien	892 577	8 359	1 013 430	6 052
darunter:				
Cochenille	325	98	150	48
Blauholz	302 590	3 110	45 844	517
Gelbholz	26 585	236	3 628	36
Rothholz	12 702	159	4 951	69
Krapp	679	37	594	36
Quercitron	8 524	92	1 052	12
Safflor	4	0	1	0
Farbenerden, natürliche	98 877	989	151 607	2 122
Gerbstoffe	2 976 950	35 625	356 679	7 118
Dividivi	107 113	2 356	20 374	489
Galläpfel	28 184	2 991	2 460	276
Quebrachoholzauszug	86 214	2 673	127 230	3 944
Andere Gerbstoffanszüge	226 089	4 680	20 090	491
Knoppfern, Eckerdoppfern, Valonea	120 707	2 402	9 900	217
Myrobalanen	158 128	1 581	10 176	112
Quebrachoholz, unzerklein.	1 085 486	8 141	15 481	132
„ zerkleinert	73 672	645	108 656	1 032
Sumach	53 786	859	1 814	32
Holzborke, Gerberlohe	1 037 571	9 297	40 498	393

Specialhandel	E i n f u h r		A u s f u h r	
	hk	1000 Mk.	hk	1000 Mk.
Fabrikate.				
Chemisch einfache Stoffe, Basen,				
Säuren und Salze	1 275 373	38 104	5 671 412	111 426
Arsen, metallisches	3	0	322	35
Brom	57	21	1 546	502
Jod	3 202	5 764	288	547
Phosphor	2 220	582	2 864	931
Aetzkali	524	16	200 064	7 002
Aetznatron	931	19	58 861	1 266
Bleiglätte	2 382	68	51 754	1 475
Arsenik, weisser	7 806	234	8 959	314
Benzoësäure	17	9	2 292	688
Citronensäure, Citronensaft	5 630	754	1 634	343
Gerbsäure	962	241	7 781	1 945
Kohlensäure	6 733	67	42 280	423
Salicylsäure, salicylsaures				
Natron	610	104	4 109	904
Salpetersäure, Salpetersalz-				
säure	15 984	448	19 301	579
Salzsäure	49 897	150	126 964	381
Schwefelsäure	134 173	604	501 089	2 255
Weinsäure	1 688	338	10 339	2 171
Oxalsäure, oxalsaures Kali .	20	1	35 619	1 603
Borax, Borsäure	25 672	480	27 785	922
Alaun; Thonerde, künstliche	3 677	40	285 125	2 452
Ammoniak, kohlen-saures;				
Salmiakgeist	19 740	1 244	27 779	1 389
Ammoniak, schwefelsaures .	351 680	8 440	55 916	1 342
Bittersalz	86	0	90 018	324
Barytsalze	1 385	35	36 785	1 104
Kali-Blutlaugensalz	41	4	12 179	1 127
Natron-Blutlaugensalz . . .	34	2	2 299	161
Bleizucker, Bleiessig . . .	484	22	17 052	767
Brechweinstein, Antimon-				
präparate	4 647	395	8 726	1 222
Bromkalium u. andere Brom-				
präparate	187	56	4 352	1 654
Calciumcarbid	140 812	3 295	3 348	72
Chlorkalk	18 041	162	288 494	2 596
Chlorcalcium	1 492	6	18 305	73
Chlorbaryum	23 743	202	47 381	426
Chlorkalium	398	6	1 253 022	17 730
Chlormagnesium	372	1	170 081	672
Chlorsaures Kali und Natron	23 239	1 069	7 676	368
Chromalaun	382	8	19 205	384
Chromsaures Kali	5 930	320	9 591	518
" Natron	1 529	60	20 178	797
Cyankalium	29	4	20 172	2 824
Eisenalaun, Eisenbeizen .	6 711	67	3 769	38
Jodkalium und andere Jod-				
präparate	78	142	1 538	2 922
Kali, schwefelsaures	814	10	564 554	7 565

Specialhandel	E i n f u h r		A u s f u h r	
	hk	1000 Mk.	hk	1000 Mk.
Kalk, holzessigsaurer . . .	197 825	2 960	920	14
„ citronensaure u. dgl. . .	2 926	293	7 272	138
Kalisalpeter	21 626	865	96 708	3 868
Magnesia, kohlenaure . . .	1 129	43	5 432	212
Manganpräparate, Mangan- salze	2 499	135	9 914	744
Milchzucker, Milchsäure . .	3 119	281	4 912	491
Natron, doppelkohlenaures	1 480	16	10 158	218
„ schwefelsaures etc. . .	60 576	182	436 825	1 310
„ schwefligsaures und unterschwefligsaures . .	2 276	20	39 774	398
Potasche	18 501	537	131 211	4 461
Schwefelkalium, Schwefel- natrium	5 329	69	58 447	877
Schwefelkohlenstoff . . .	36	1	3 146	76
Silbersalze	26	143	155	853
Soda, krystallisirte . . .	701	4	29 819	171
„ calcinirte	1 141	11	460 857	4 263
Strontianpräparate . . .	—	—	13 892	347
Vitriol, blauer	16 911	668	18 803	762
„ weisser	7 776	23	39 862	120
„ grüner	19	0	2 637	26
Wasserglas	1 365	7	84 076	441
Zinnpräparate, Zinnsalze .	914	119	3 471	469
Aether und ätherische Oele, Arzneien und Parfümerien .	136 864	20 437	546 062	48 109
Aether in Fässern . . .	14	1	4 687	328
„ in Flaschen	9	1	1 306	93
Celloidin, Collodium . . .	4	0	827	69
Aetherische Oele	4 176	6 036	4 244	5 942
Chloroform	8	2	1 003	160
Essenzen u. dgl., alkohol- oder ätherhaltige	924	1 165	2 056	617
Kartoffelfuselöl	—	—	4 313	345
Wachholderöl, Rosmarinöl .	212	59	65	39
Chinin, Chininsalze . . .	28	98	1 970	7 092
Andere Alkaloide	319,35	5 631	360,31	5 831
Antifebrin, Acetanilid . .	28	4	365	57
Antipyrin, Antipyreticum .	122	159	428	578
Fabrikate und Präparate, chem., nicht besonders genannt, zu pharmaceut. Zwecken	26 395	1 320	21 228	5 307
Mineralwasser	92 840	2 739	430 851	8 294
Süsstoffe, künstl. (Saccha- rin u. dgl.)	571	485	601	601
Harzöle, Firnisse, Lacke und Klebstoffe	333 010	26 687	277 394	14 261
Sprengstoffe und Zündwaaren .	7 277	1 047	116 112	26 616
Sprengstoffe, wie: Dynamit, Schiessbaumwolle	758	114	36 550	6 896
Schiesspulver	994	119	17 569	2 156

Specialhandel	E i n f u h r		A u s f u h r	
	hk	1000 Mk.	hk	1000 Mk.
Erden und Steine	20 199 582	49 890	25 258 457	51 651
darunter:				
Cement, hydraul. Zuschläge	473	1	558 115	837
„ Romancement u. dgl.	498 229	1 107	6 865 695	17 164
Asbestwaaren	1 474	885	16 962	1 713
Steinwaaren	257 087	2 933	380 645	10 253
Thon- und Porzellanwaaren .	1 827 940	7 039	4 520 889	84 218
darunter:				
Fals-Dachziegel; Dachziegel, Mauersteine u. dgl., glasirt u. dgl.	14 530	79	331 386	1 988
Thonwaaren, mehrfarbig, bemalt, vergoldet	13 526	1 409	161 236	12 093
Steine, feuerfeste, unglasirt	276 477	644	1 143 653	4 575
Töpfergeschirr, gemeines, glasirt	7 120	147	77 009	1 463
Porzellan, weiss	1 909	171	57 128	4 677
„ farbig, vergoldet, Tafelgeschirr	4 140	704	221 428	37 643
„ Luxusporzellan	593	208	30 929	10 825
„ anderes Porzellan . . .	814	140	13 888	2 671
Glaswaaren	109 456	9 253	1 559 210	51 450
Rohstoffe und Fabrikate der Metallindustrie, mit Ausnahme von Maschinen, Instrumenten und Apparaten . .	68 554 004	691 698	70 975 371	923 981
Erze	63 004 698	133 946	34 164 954	17 217
darunter:				
Bleierze	675 731	9 916	12 703	219
Kupfererze	137 143	3 482	159 857	1 117
Eisenerze	52 253 359	80 175	33 435 099	11 599
Platinaerze	17,24	3 189	—	—
Silbererze	39 237	2 545	62	2
Kobalt- und Nickelerze . .	369 272	6 340	10	1
Schlacken von Erzen, Schlackenwolle	8 773 943	13 995	146 729	221
Zinkerze	671 563	7 172	404 579	3 764
Erze, nicht nam. aufgeführt	62 414	6 584	1 618	186
Rohe unedle Metalle	4 566 680	196 111	12 840 761	143 837
Aluminium	11 547	2 621	8 526	800
Antimon, metallisches . . .	22 809	1 136	825	40
Blei; Bruchblei, Bleiabfälle	524 395	13 023	302 429	7 292
Nickelmetall	15 070	4 350	7 004	2 381
Kupfer, rohes	832 605	102 280	43 327	5 215
Roheisen	1 583 466	9 225	4 180 724	23 899
Quecksilber	6 736	3 368	623	318
Zink, rohes	236 824	9 949	632 180	26 796
Bruchzink, auch Zinkabfälle	20 663	775	38 441	1 442
Zinn, rohes	139 248	35 602	25 812	6 279
Brucheisen und Abfälle von Eisen	599 797	2 934	1 092 447	6 336

Specialhandel	E i n f u h r		A u s f u h r	
	hk	1000 Mk.	hk	1000 Mk.
Luppeneisen, Rohschienen, Ingots	21 493	254	6 381 819	46 651
Abfälle von der Eisenfabrikation	470 952	1 295	4 973	13
Scheidemünzen, Bruchkupfer, Kupferabfälle	55 328	5 797	56 679	6 431
Messing und Tombak, auch Bruch	19 701	1 630	55 247	4 683
Unedle Metalle, nicht nam. aufgeführt	6 046	1 872	14 755	5 261
Eisenwaaren.				
Einfach bearbeitete Gegenstände	535 672	11 553	13 213 250	143 726
Fertige Fabrikate	395 475	21 855	9 821 209	361 950
Waaren aus anderen unedeln Metallen.				
Einfach bearbeitete Gegenstände	14 863	1 612	599 724	56 661
Fertige Fabrikate	23 974	8 163	331 920	84 953
Edelmetalle, auch gemünzt	12 642	318 458	3 553	115 637
Gold, roh, auch in Barren	589,00	164 381	229,83	64 215
„ gemünzt	463,70	116 435	109,04	27 419
Silber, roh, auch in Barren	2931,17	21 412	2752,59	20 245
„ gemünzt	386,75	2 543	460,08	3 437
Pagament, Bruchgold, Bruchsilber	296,09	8 883	0,06	2
Abfälle von der Gold- und Silberverarbeitung	7 960	1 353	—	—
Edle Metalle, nicht nam. aufgeführt	14,91	3 501	1,32	319
Rohstoffe und Fabrikate der Holz-, Schnitz- und Flechtindustrie	49 021 603	316 057	4 744 366	152 782
Rohstoffe und Fabrikate der Papierindustrie	3 503 916	35 812	3 263 296	132 478
Rohstoffe und Fabrikate der Leder-, Wachstuch- u. Rauchwaaren-Industrie.	1 661 572	405 632	797 889	335 710
Rohstoffe und Fabrikate der Textil- und Filzindustrie; Kleider	10 065 555	1 405 170	3 171 959	1 225 281
Haare, Federn und sonstige Polstermaterialien	240 869	34 597	60 880	15 879
Spinnstoffe	9 080 507	914 504	1 632 248	161 960
Kautschukindustrie	174 924	93 561	166 746	66 555
Rohstoffe	155 867	80 432	50 974	18 268
Fabrikate	19 057	13 129	115 772	48 287
Eisenbahnfahrzeuge, Schiffe; gepolsterte Wagen und Möbel	299 585	6 226	393 584	18 022
Maschinen, Instrumente und Apparate	621 923	88 997	2 837 947	857 115
Kurzwaaren und Schmuck	9 823	27 852	367 488	178 051

Specialhandel	E i n f u h r		A u s f u h r	
	hk	1000 Mk.	hk	1000 Mk,
Gegenstände der Literatur und bildenden Kunst	68 756	55 392	234 089	156 281
darunter :				
Bücher, Karten, Musikalien, Zeitschriften	50 363	28 908	150 551	84 007
Farbendruckbilder, Kupferstiche	6 880	8 187	74 292	60 548
Gemälde und Zeichnungen	6 801	15 753	3 952	9 880
Verschiedene Waaren	—	—	58 115	14 058
Summe	470 338 478	6 321 146	382 808 160	5 130 271
Darunter Edelmetalle, auch gemünzt	12 642	318 458	3 553	115 687
Bleiben für alle übrigen Artikel	470 325 836	6 002 688	382 804 607	5 014 634

Aussenhandel Oesterreich-Ungarns in Waaren der chemischen Industrie im Jahre 1903.

Der Aussenhandel der Monarchie erreichte im abgelaufenen Jahre mit dem Betrage von rund vier Milliarden Kronen seine bis dahin höchste Ziffer. Der Gesamtwert der Waaren-Einfuhr ist von Kr. 1 886 369 077 im Jahre 1902 auf Kr. 1 985 074 208 und der der Waaren-Ausfuhr von Kr. 1 995 604 597 auf Kr. 2 176 997 585 im Berichtsjahre gestiegen. Der Gesamtverkehr mit dem Auslande betrug in Millionen Kronen: 1901: 3538; 1902: 3634; 1903: 3984.

Benennung der Zolltarifklassen	Einfuhr		Ausfuhr	
	Menge hk	Handelswerth in Tausenden von Kronen	Menge hk	Handelswerth in Tausenden von Kronen
Arznei und Parfümeriestoffe	4 772	2 659	1 496	700
Chemische Hilfsstoffe	1 560 854	25 513	526 352	13 665
Chem. Producte u. s. w.	164 267	29 941	345 213	24 943
Eisen und Eisenwaaren	826 966	29 297	1 658 263	56 982
Farb- und Gerbstoffe	573 700	24 913	1 089 832	16 879
Fette	429 505	24 838	164 478	19 835
Gummen und Harze	536 033	14 155	255 660	7 046
Kautschuk, Guttapercha und Waaren daraus	28 070	22 657	19 544	11 381
Kerzen und Seifen	10 094	653	1 448	1 255
Kochsalz	487 934	976	13 883	40
Kohlen, Holz und Torf	67 286 748	112 181	133 017 066	323 634
Metalle, edle u. Münzen	2 071	113 226	3 860	64 879
Metalle, unedle und Waaren daraus	581 628	68 596	191 352	37 697
Mineralien	8 648 815	27 187	11 876 644	30 876
Mineralöle, Braunkohlen und Schiefertheer	390 473	3 604	883 125	9 023
Oele, fette	207 441	22 391	570	450
Zucker	2 279	46	7 046 799	160 658
Zündwaaren	2 374	297	67 518	7 908

Autoren-Register.

- Abel, J., Sorelcement 477.
Acheson Comp., Thonwaaren 441.
Actiengesellschaft der Dillinger Hüttenwerke, Schachtöfen *169.
Actiengesellschaft für industrielle Sandverwerthung, Kalksandsteine 480.
Act.-Ges. für Sclae-Beleuchtung, Gasluftgemisch *98.
Actiengesellschaft Schalker Gruben- und Hütten-Verein, Gichtgase 503.
Addicks, L., Kupfer 232.
Adolfshütte, Retortenofen 36.
Adolph, G., Elektrolyse 311.
Aerogengasgesellschaft, Carburiranlagen 64.
Agimont, J. d', Martinöfen 176.
Ahrendt & Cp., Gasglühlicht 97.
Ahrens, K., Kunststeine 490.
Ajax Metal Comp., Kupferlegierungen 229.
Alberti, R., Bleischlacken 246.
Albrecht, A., Wassergas 56.
— Gasmesser 65.
Alexander, Opalescentglas 436.
Allgemeine elektro-metallurgische Gesellschaft, Schwefelmetalle 208.
Amberg, R., Ferrosilicium 204.
— Palladium 268.
American Electrical Novelty, Petroleumglühlicht 97.
André, H., Eindampfapparat *508.
Angenot, H., Zinn 272.
Anhaltische Kohlenwerke, Brikettpressen 14.
Antonioli & Cp., Carburirvorrichtung 62.
Appelberg, A., Bleichlorid 247.
Armstrong, J., Zinkerze *244.
Arnold, J. O., Stahl 196.
Aschheim, B., Stahlguss 171.
Aschner, F. H., Spiritusglühlicht 96.
Askenasy, P., Kunststeine 489.
Asriel, M., Steinkohlenpech 16.
Auchy, G., Kohlenstoffbestimmung 121.
Auerbach, F., Kaliummagnesiumcarbonat 304.
Bach, C., Stahlguss 198.
Bach, J., Feuerfeste Gegenstände 490.
Bachner, A., Gasglühlicht *98.
Backeljan, F., Gasreinigung *43.
Badische Anilin- und Sodafabrik, Platincontactmasse 289.
— Alkalimetalloxyde 319.
Bär, J., Gasretorten 40.
Baer, R., Gasfernzünder 97.
Bärenfänger, Gasreinigung 52.
Baikoff, A., Portlandcement 470.
— Pyrometer, 514.
Baily, F. G., Osmiumlampen 116.
Bainville, A., Kupfer 228.
Baker, D., Hochofenbegiebung 140.
Baker, Th., Silicium 203.
Bakhuis Roozelboom, Eisen 199.
Ball, S., Portlandcement 468.
Bamberger, M., Athmungsapparat *519.
Bamme, G., Torfkoks *7.
Bancroft, W., Kupfer 228.
Baron, C. E., Spiritusglühlicht 96.
Barth, R., Acetylenbeleuchtung 100.
Bartlett, J., Acetylen *88.
Basler chemische Fabrik, Natriumoxyd 319.
Bastian, C. O., Quecksilberdampflampe *114.
Bauer, C., Hartsalz 304.
Bauer, O., Zinnlegierungen 282.
Bauer, Th. v., Vergasungsöfen 20.
Banke, F., Sauggasgenerator 76.

- Bauke, F., Beleuchtung *100.
Baum, F., Abwasser *416.
Baumert, P., Spiritusglühlicht *95.
Bayer, K. J., Zinkchlorid 334.
Beadle, A., Sulfideverarbeitung 260.
Beardsley, G. F., Pyritschmelzen 221.
Becker, H., Stahlherstellung 162.
— Alkalimetalle 544.
Becker, K., Salze 392.
Belolubsky, Cementindustrie 468.
Benjamin, Flusseisenbleche 198.
Benker, E., Schwefelsäurefabrikation 295.
Benrather Maschinenfabrik, Rohmetallgiessen 170.
Berdel, E., Thon 446.
Bergmann, E., Nitrocellulose 358.
Bergmann, F. J., Verdampfer *507.
Bergner, H., Gasfernzünder 97.
Berl, E., Salpetersäure 338.
Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Act.-Ges., Gasretorten *39.
— Gasreiniger 43.
— Ammoniakwasser *298.
Berliner Elektrizitätswerke, Dampfkesselfeuerungen 87.
Berliner Wasserreinigungs-Gesellschaft, Klärbehälter *417.
Bernfeld, J., Asbestkörper 490.
Bernheimer, J., Gasreinigen 504.
Bernstein Comp., Gassünder 97.
Berntrop, J. C., Brennstoff 16.
Bertelsmann, Steinkohle 544.
Berthelot, D., Goldschmelzpunkt 242.
Bertrand, E., Hochöfen 136.
Beyer, F., Ringofen 442.
— Schmauchverfahren 443.
Beythien, A., Brunnenwässer 402.
Bichel, C. E., Schlagwetter 363.
Bieberfeld, A., Bauplatten 490.
Biega, M., Wasser 399.
Bigot, A., Thonwaaren 441.
Biltz, A., Ammoniak 341.
Biltz, H., Abwasser 427.
Binney, H., Tiegelstahl 192.
Blas, E., Leuchtgas 53.
Blattner, N. G., Schwefelsäure 298.
Blau, H., Leuchtgas *59.
Bleichert & Cp., Gichtaufzug 135.
Blochmann, R., Luft 544.
Bock, Wasserwerke 403.
Bock, W., Gasretorten 36.
Böck, F., Athmungsapparat *519.
Böhm, M., Sprengpatrone 363.
Bömer, Wasserbeurtheilung 401.
Boiler Covering Cp., Wärmeschutzmittel 492.
Bolin, C., Cyanverbindungen 147.
Bollmann, G., Strahlwaschapparat *415.
Bonde, H. P., Portlandcement 456.
Borchardt, C., Verschaltfilter 410.
Borchers, W., Titan 271.
Bordier, A., Gasglühlicht 98.
Bosch, J. v. d., Sprengstoffzünder 368.
Boudouard, O., Magnesiumlegierungen 282.
Boudreaux, L., Gaserzeuger 74.
Boutillier, L., Gaserzeuger 75.
Boye, H., Brikettpressen 15.
Boynton, H. C., Stahl 121.
Bräunlich, F., Fossile Kohlen 14.
Brand, J., technische Untersuchungen 544.
Brand & Cp., Steinedurchfärben 491.
Brandenburg & Weyland, Wolfram 209.
Brandhorst, H., Zink *256.
Brasseur, J., Schwefelsäure 298.
Brauke, M. vom, Verzinken *276.
Braune, H., Stickstoffbestimmung 125.
— Bessemerbirne 190.
Brame, J., Brennwerth 13.
Bredtschneider, A., Abwasserreinigung 544.
Bremer, H., Metallüberziehen 279.
Breyer, H., Kesselspeisewasser 410.
Brichmore, W. H., Kohlenwasserstoff 59.
Brooke, H. J., Goldgewinnung 238.
Brothers, W., Gips 488.
Brown, O. W., Vernickelung 285.
Brownsdon, H. W., Knallquecksilber 362.
Brühl, E., Entgasen 191.
— Titan 275.
Brühl, J., Brikettpressen 15.
Bruhn, Brennöfen 468.
Brubns, G., Enteisung 409.
Brunner, Salpetersäure 342.
Brunner, G., Antimon 278.
Bucherer, H., Hydrosulfite 393.
Buchner, M., Keramische Masse 439.
Buddeus, W., Kupfer 223.
Bueb, Retorte *37.
Bunte, W., Docht 91.
Büttner & Meyer, Wasserwerke 409.
Bultemann, Vanadiumsalze 392.
Bunte, H., Leuchtsalze 95.
Burchartz, H., Beton 488.
Burgemeister, F., Gaswascher 43.
Burgess, Aluminium 265.
Burgess, C. F., Eisen 166.
Burghardt, R., Schmauchverfahren 443.

- Burleigh, Ch., Schwefelerze 260.
 Burschell, E., Leuchtgas 44.
 Burton, Ch. W., Eisenkohlen 192.
 Buss, A., Wägebuch 544.
 Busse, P., Retorteneinbau *89.

 Callmann, J., Weichlöthmasse 276.
 Calmette, A., Abwasserreinigung 420.
 Campbell, W., Aluminiumkupfer 263.
 Campbell, Portlandcement 468.
 Canaval, R., Eisensteinvorkommen 132.
 Capitaine & Cp., Gaswascher *42.
 Cario, C., Dampfkesselverrostung 400.
 Caro, N., Acetylen 544.
 Carrier, C. F., Alkalichloridelektrolyse 309.
 Carson, G. C., Bessemerofen 190.
 Carter, T. L., Schlammeverarbeitung 236.
 Cassel Gold Extracting Comp., Natrium 267.
 Cassel, H., Gold 241.
 Centralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen, Aluminium 264.
 Chaboche, Kohlenwasserstoffbrenner 87.
 Chambers, J. A., Hohlglaskörper 431.
 Charitschkoff, K. W., Erdöl 32.
 Charles, G., Kleinkohlebindemittel 15.
 Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Zündhölzer 119.
 — Elektrodenherstellung 320.
 — Kaliumchromat 379.
 Chemisches Laboratorium für Thonindustrie, Thon 439.
 — Schamotte 446.
 — Hochofenschlacke 476.
 — Kalksandsteine 486.
 — Kalkmörtel 486.
 Chenier, A. H., Dämpfe 82.
 — Glühkörperkopf 93.
 Claire Deville, E. St., Gasglühlicht 100.
 Clark, D., Nickelprobe 211.
 — Bleiglanz 247.
 — Sulfide 256.
 Clarke, E. B., Tiegelstahl 192.
 Clauss, E. F. H., Wassergas 65.
 Clevenger, H., Cyanidverfahren 240.
 Cobb, J., Kohlenasche 13.
 Coffetti, G., Kupfersulfat 228.
 Colborn, Gasapparat 64.
 Colennell, Gold 241.
 Colles, F. W., Torfbriketts 6.
 Collin, F. J., Koksofen *18.
 Collins, H. F., Kupferhütten 214.
 — Silbererze 248.

 Collins, J. H., Zinnprobe 272.
 Columbus, Bleche *276.
 Compagnie pour la fabrication des compteurs et matériel d'usines à gas, Gaswascher 43.
 Comstock, E. Y., Carburirverfahren 62.
 Conradty, Bogenlichtelektrode 108.
 Consortium für elektrochemische Industrie, Schwefelsäure 292.
 — Persulfate 394.
 Constam, E. J., Briketts 16.
 Cookson, N. C., Schwefelantimon 272.
 Corbett, F. J., Bleiweiss 374.
 Coste, Abwasserreinigung 420.
 Cour, P. la, Alkaliamalgam *323.
 Cowan, W., Brennwerth 13.
 Cowper-Coles, Aluminium, 265.
 — Cadmiumüberzüge 284.
 — Spiegel 544.
 Cramer, E., Kaolin 438.
 — Kalköfen 478.
 — Kalksandsteine 486.
 — Kalkprüfung 487.
 Croissant, H., Wassergas 53. 54.
 — Wassergasanlage 71.
 Cross, Ch. F., Ultramarin 388.
 Crusier, Molybdänstahl 125.
 Cuénod, H., Elektrolyse 502.
 Custodis, A., Braunkohlen 11.
 Cyanid-Gesellschaft, Düngemittel 368.
 — Calciumcyanamid 373.
 Czermak, A., Koksofenanlage 22.

 Daelen, R. M., Flusseisen 138. 181.
 — Stahlerzeugung 192.
 Daeschner, C., Petroleum 29.
 Dahl, F., Wärmofen 196.
 Daly, J. A., Metallüberziehen 279.
 Daniel, D., Acetylen 90.
 Danneel, H., Elektrochemie 544. 545.
 Danziger, K., Zinkblende 249.
 Darapsky, L., Enteisung 545.
 Darmstaedter, L., Geschichte 545.
 Davis, E. P., Röhrenwinderhitzer 185.
 Defays, V., Stahlerzeugung *174.
 Deffner, B., Salzlösungen 311.
 Degens, W., Glastafeln 429.
 Dehne, A. L. G., Wasserreinigung *411.
 Deininger, H., Eindampfapparat *508.
 Delamotte, J., Spiritusglühlicht *95.
 De Lattre, Sprengstoffe 363.
 Delprat, G. D., Schwefelmetalle 244.
 Demel, W., chemische Analysen 545.
 Denayrouze, L., Gasglühlicht *98.
 Denker, W., Unfallstatistik 364.
 Denny, H. S., Gold 238.

- Deusch, F., Metallgegenstände 281.
 Deutsche Gasglühlicht - Actiengesellschaft, Glühbirnen 106.
 Deutsche Gesellschaft für Bremer-
 Licht, Bogenlichtkohle 108.
 Deutsche Schiffs - Feuerlöschgesellschaft, Apparate 518.
 Deutsche Solvay-Werke A.-G., Potaschedarstellung 303.
 Deutsche Thermophor Actiengesellschaft, Wärmeregler *496.
 Dewar, J., Nickelcarbonyl *207.
 D'Heureuse, R., Glühkörper 92.
 Dietrich, R., Flusseisen 192.
 Dietrich, Th., Agriculturchemie 546.
 Dill, W., Kohlen 12.
 — Goldlagerstätten 233.
 Dillau, E., Wassersterilisation 410.
 Dion, A. de, Stahlwerkstücke 195.
 Dittler, F. W., Abwasser *416.
 Ditz, H., Schwefelsäure 291.
 — Chlor 332.
 — Carbide 373.
 Donath, E., Kohlen 14.
 — Steinkohlenpech 16.
 — Kieselsäure 450.
 — Asphalt 492.
 — Graphit 545.
 Dougan, O. W., Leuchtgas 52.
 Dow, F., Verdampfer 87.
 Dreher, C., Titansäure 380.
 Drehschmidt, Gaskohlen 14.
 Drory, E., Autocarburatation 56.
 Driwing, J., Verzinnen 276.
 Du Bois-Reymond, Geschichte 545.
 Due, J., Glasüberzüge 433.
 Duffek, Gasglühlichtlampe 98.
 Dufty, L., Eisen 122.
 Dujardin, P. F., Ferrosilicium 204.
 Dunker, P., Windform 136.
 Dunstan, W. R., Eisenrosten 403.
 Dupré, Eisenbestimmung 121.
 Dupré, W., Explosionstechnik 349.
 Duttenhofer, B., Leuchtgas 39.
 Dyckerhoff, R., Schlackenmischfrage 460.
 — Hansa-Portlandcement 465.
 Ebert, J., Gaszünder 97.
 Eckardt, R., Brennofen *442.
 Eckels, E. C., Kalk 486.
 Eckelt, J. L. C., Schamotteretorte 515.
 Ehrich & Graetz, Glühlichtbrenner *97.
 Eichen, F., Abwasser 418.
 Eirich, G., Kalklöschchen *479.
 Eitle, Ch., Retortenlademaschine 36.
 Ekenberg, M., Vacuumverdampfapparat 507.
 — Eindampfapparat *510.
 Elbs, K., Zinn 273.
 — unterschwefligsaure Salze 392.
 Eldred, B., Kalk 478.
 Elektrochemische Werke, Erdalkalimetalle *266.
 Elektrodon-Gesellschaft, Metalle *268.
 Elkan, W., Patinaherstellung 230.
 Ellershausen, F., Zinkoxyd 249.
 Elmore, F. E., Apparat 324.
 — Aetsnatron *324.
 Elworthy, W., Ozonherstellung *395.
 Emmerich, Wasserbeurtheilung 402.
 Engels, C. W., Zinkdestillation 253.
 Engels, E., Stahl 194.
 Enright, B., Cement 470.
 Equitable Auto-Truck Power and Burner Co., Verdampfer 87.
 Erdmann, H., Carbidfabrikation 370.
 Ericson, E. J., Blei 249.
 Erlwein, G., Trinkwasser 545.
 Escalles, R., Sprengstoffe 350.
 — Explosivstoffe 545.
 Esché, R., Dochte 91.
 Estreicher, T., Schwefeldioxyd 289.
 Evers, R., Reactionsthürme *516.
 Ewert, A. W., Dochte 91.
 Eyermann, P., Stahlerzeugung 192.
 Faber, Ch. R., Gasreiniger *41.
 Fabrik explosionssicherer Gefässe 517.
 Fairlie, A., Neusilber 211.
 Falkman, O., Martinofen 186.
 Fanger, Gassaphosphat 366.
 Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Cp., Magnesit 398.
 Farbwerke Hospelt, Anstrichfarbe 376.
 Farbwerke, vorm. Meister Lucius & Brüning, Torfentwässerung 5.
 Farkas, A., Glühlichtdampflampe 96. 98.
 Farnham, R., Ziegelsteine 442.
 Fassett, C. M., Elektrocyanidlaugerei 237.
 Fedotieff, P., Ammoniaksodaprocess *328.
 Feld, W., Eisencyan 45. 48.
 — Baryumoxyd *390.
 Feldermann, H., Carburirvorrichtung *62.
 Fellberg, L., Petroleumglühlicht 97.
 Fellner & Ziegler, Cement 453.
 Ferchland, P., Industrie 545.
 Féry, Ch., Flammen 515.
 Fiddes, W., Ladevorrichtung 36.
 Firmstone, F., Hochofen 137.

- Fischer, A., Aluminium 284.
 — Cadmiumüberzüge 285.
 Fischer, F., Torfverkohlung 8. 81.
 — Kraftgas 79.
 — Kraftquellen 540.
 Fischer, Franz, Kupfer 227.
 Fitz-Gerald, F., Carborundum 545.
 Förster, F., Brenner 87.
 — Kupfersulfat 228.
 Forell, C. v., Portlandcement 474.
 Fortmann, D., Filter 416.
 Framm, Mörtel 463.
 Francis Eyre Comp., Antifrictions-
 metalle 274.
 Frank, A. R., Calciumsalz 393.
 Frank, F., Generatorgas *78.
 Frasc, H. A., Nickel 209.
 Freund, M., Wasserleitungsröhren 402.
 Fricke, L., Roheisen 122.
 Friderich, L., Zinkchlorid 334.
 Friedrich, K., Zink 262.
 Friedrichs, A., Gaszünder 97.
 Friessner, A., Dithionat 392.
 Frink, K. L., Tafelglas 430.
 Frith, W. F. L., Stahl 195.
 Fritz, F., Torfverkohlung 6.
 Fröhlich, A., Keithlicht 99.
 Frölich, O., Oefen 493.
 Fröling & Sohn, Wärmeschutzmittel
 491.
 Frühling, R., Boden 545.
 Fuchs, C., Sauggasgenerator 76.
 — Beleuchtung *100.

 Gabelmann, H., Brennstoff 87.
 Gabreau, P., Apparate *497.
 Gärtner, A., Wasservorsorgung 400.
 Gärtner, F., Strontiumcarbonat 389.
 Gaisberg, v., Nernstlampen 115.
 Ganelin, S., Metalltrennung 246.
 Ganz & Cp., Erzeauslaugen 225.
 — Metallgewinnung *226.
 Garuti, P., Elektrolyse *396.
 Gary, M., Cement 460.
 — Hochofenschlacke 474.
 Gasmotoren-Fabrik Deutz, Generator-
 gas 75.
 Gayley, J., Oefen 135.
 — Hochofenbetrieb 147.
 — Roheisen 172.
 Geidel, O., Gasreinigen 41.
 General Electrolytic Parent Comp.,
 Kohlenelektrode *500.
 Gerdes, H., Sauggaserzeuger 76.
 Gerdes, P., der Elektrochemiker 545.
 Gernet Copper, Kupfererze *222.
 Gesellschaft für hängendes Gasglüh-
 licht, Glühlichtlampe 97.
 Gibb, A., Kupferstein 216.
 Gielis, H., Gasretorte 36.
 Gillies, J. H., Kupfergewinnung 224.
 Gin, G., Roheisenfrischen *157.
 — Ferrophosphor 159.
 — Ferromangan 200.
 — Kupfergewinnung 221.
 — Aluminium 262.
 — Vanadin 270.
 Girod, Ofen *160.
 Glasenapp, M., Torfbriketts 9.
 — Kalksandsteine 480.
 Glasmann, B., Chrom 124.
 Glasser, C. H., Besseneranlagen 216.
 Glasser, M., Nickelgewinnung 211.
 Gobbe, E., Glaskühlen 431.
 Goergen, W., Centrifuge 504.
 Göschen, Sammlung 548.
 Göttig, C., Metallvergoldung 284.
 Goetz, J., Gaszünder 97.
 Goffin, M., Kohle 17.
 Gogler, E., Cement 453.
 Goldberg, A., Kesselsteinbildung 400.
 Goldberg, E., Zink 276.
 Goldschmidt, H., Eisenerze 160.
 Goldstein, O., Stahlerzeugung 192.
 Goldstern, Ph., Erdöldestillation *26.
 Goliash & Cp., Zündvorrichtung 97.
 Goslich, Mörtel 465.
 Grahn, E., Wasserbeurtheilung 400.
 Granier, H. M., Salzsäure *379.
 Grauer, Cementmischungen 466.
 Greenawalt, Chlorirungsverfahren 241.
 Greiger'sche Fabrik, Abwasser 416.
 Greiner, W., Verdampfapparat *506.
 Greville, L., Leuchtgas 52.
 Grill, B., Petroleumglühlicht 97.
 Grittner, A., Heizwerth 13.
 Gröndal, Eisenersbrikett 133.
 Grosse-Bohle, H., Wasseruntersuchung
 402.
 Grossmann, P., Leuchtgas 40.
 Groyen, C., Steine 489.
 Gruber, K., Hochofengas 147.
 Grünauer, S., Chlorzink 260.
 Grüne, H., Zinksulfid 386.
 Grüne, W., Glasspiegel 433.
 Grunsfeld, J., Petroleumglühlicht 97.
 Gülcher, R. J., Glühlampenfäden 105.
 Guénot, L., Wassergaserzeuger 67.
 Günther, C., Wasserversorgung 548.
 Günther, E., Nickelstein 211.
 — Zink *259. 546.
 Guéry, J., Acetylenentwickler 88.
 Guillet, L., Manganstahl 201.

- Guillet, L., Vanadinstahl 205.
 — Chromstahl 205.
 — Nickelstahl 205.
 Guldlin, O. N., Gaswascher 43.
 Gurwitsch, Alkalichloridelektrolyse 808.
 Gutbier, A., Antimon 273.
 Guye, P. A., Zinkchlorid 334.

 Haag & Humblot, Acetylen 100.
 Haas, Ferrosilicium 123.
 Haase, W., Cement 453.
 Haber, F., Glas 436.
 Haedicke, Stahlärten 198.
 Haeming, F., Brikettirungsmittel 16.
 Haenssermann, C., Nitrocellulose 357.
 Haley, J., Glasblasemaschine 431.
 Hall, C. M., Apparate *498.
 Haltenhoff, O., Torfpresen 5.
 Hambuechen, C., Eisen 166.
 Hamilton, E. M., Goldfällung 289.
 Hannay, J. B., Bleirauch 246.
 — Bleisulfat *374.
 Hansen, H. M., Torfpresen 5.
 Hantke, B., Martinofen 179.
 Harden, P., Regenerativofen *175.
 Harmet, H., Stahlgussblöcke 171.
 Harperath, B., Kohlensäure 398.
 Harpf, A., Quecksilbererze 272.
 Hart, F., Hochofenschlacke 476.
 — Portlandcement 468.
 Hartmann, E., Schwefelsäure 295.
 Hatfield, W. A., Martinverfahren 189.
 Haupt, E. F., Gasheizbrenner *514.
 Hausbrand, E., Verdampfen 546.
 Hausding, A., Torfgewinnung 546.
 Heermann, P., Natronwasserglas 392.
 Heidenstam, W. v., Brikettpresse 15.
 Heil, A., Glühfäden 105.
 Heimschutz, Glühstrumpf 94.
 Heine, Gebr., Nitrirschleuder *345.
 — Centrifuge 508.
 Heine, W., Kalisalze 302.
 Heise, F., Sprengstoffe 546.
 Helbing, E., Torfbriketts 5.
 Hempel, M., Gasreiniger 41.
 Henning & Wrede, Glaskühlen *431.
 Henniges, E., Spiritusglühlicht 96.
 Hennings, Ch., Acetylenlaterne 90.
 Henningway, H. W., Zinn 272.
 Henriksen, G., Eisenerz 132.
 Hensel, O., Pinkglasuren 449.
 Heraeus, W. C., Vacuumquecksilber-
 lampen *109.
 — Quecksilberbogenlampe 113.
 Hérault, P., Stahlherstellung 162.
 Herrmann, F., Glasvergoldung 432.
 Hertwig, Molybdängelb 450.

 Hess, J., Nickelgewinnung 211.
 Hess, Th., Zündmittelwesen *350.
 Hessen-Nassauischer Hüttenverein,
 Cupolofen *169.
 Heber, F., Kunststeine 489.
 Heurteaux, G., Spiritusglühlicht 96.
 Heusler, F., Manganbronzen 282.
 Heyl, H., Glasblasemaschine 431.
 Heyl, Gebr. & Cp., Kohlensäure *397.
 Heyn, E., Eisen 199.
 — Zinnlegierungen 282.
 — Hüttenkunde 546.
 Heywood, W., Kupferverluste 214.
 Hilger, A., Agriculturchemie 546.
 Hill, J., Amalgamirvorrichtung 284.
 Hills, H. G., Wassergaserzeuger 67.
 Himly, F. E. W., Glasballon 431.
 Hinz, F., Zinksuperoxyd 377.
 Hiorns, A., Kupferarsenlegierungen 230.
 282.
 Hirsch, H., Thon 445.
 Hirzel, H., Apparate 505.
 Hochkamer, H., Rührgebläse *516.
 Hocke, C., Anthracitkohlschlamm 16.
 Hodurek, E., Braunkohle 34.
 Hölbling, V., Schwefelsäure 291.
 Höpfner, L., Chlorzinklauge 251.
 Hörder Bergwerks- und Hüttenverein,
 Eisenmassen-Durchschmelzen 142.
 Hörhager, J., Holzkohlenroheisen 142.
 Hoffmann, A., Hochofengichtgase 147.
 Holde, Paraffinkerosen 85.
 Hollard, A., Handelsnickel 212.
 Holzer, W., Stahl 195.
 Hopfeldt, R., Bogenlampen 108.
 Hopkins, E. W., Colonnenwäscher *42.
 Horn, G., Leuchtgas *38.
 — Gasfeuerungen *85.
 Hoyer, Erdöl 24.
 Hüneke, H., Rohpetroleum 32.
 — Apparate *517.
 Hufelmann, W., Eisenerz 132.
 Hull, Pinkglasuren 449.
 Humphrys, N., Leuchtgas 38.
 Hundhausen, F., Plattirung 278.
 Hundhausen, R., Glühstrümpfe 93.
 Hunter, J. A., Glühfrischen 194.
 — Temperofen 195.
 Huppertz, W., Titan 271.
 Hurry, E. H., Portlandcement 458.
 Hurwitz & Cp., Blaubrenner *96.
 Hutchinson, C., Kupfer 228.
 Hydraulic Brick and Stone Company,
 Kalklöschchen 478.

 Ihlder, H., Braunkohlentheer 34.
 Imbert, A. H., Zink 251.

- Inchauspé, Gaserzeuger *78.
 Inderan & Cp., Luftgas 62.
 International Fuel Comp., Kohlenbriketts 15.
 Intire, J. M., Glasblasemaschine 431.
 Ipatiew, W., Mischgas 84.
 Irresberger, C., Tiegelöfen 282.
 Iwan, A., Kohlenvorkommen 12.

 Jaboulay, E., Ferrochrom 123.
 Jacobi, Gase 398.
 Jacobsen, A., Kupferlegirung 274.
 Jacqueroed, A., Goldschmelzpunkt 242.
 Jähde, E., Glaskörper 484.
 Järvinen, K., Phosphorsäure 367.
 Jahns, F., Generatorgas 75.
 James, A., Cyanidverfahren 236.
 Janda, F., Kupfer 212.
 Jannasch, P., Mangan 124.
 Jannetats, P., Kupfergewinnung 216.
 Janson, F., Sorelcement 477.
 Janz, J., Glühkörper 92.
 — Glühstrumpf 92.
 Janbert, G., Sauerstoff 396.
 Javorowsky, Steinkohlen 18.
 Jettel, W., Zündhölzer 120.
 Jochum, P., Edelhthone 450.
 Jödecke, W. C., Kalklöschchen *479.
 Joetze, W., Gasglühlicht 97.
 Johnson, A., Acetylenfackel 100.
 — Zinkoxyd 259.
 Johnson, H., Bessemerofen 190.
 Johnson & Phillips, Torfbriketts 5.
 Jones, Ch. H., Kupferextraktion 224.
 Jones, H. A., Eisenschwamm 140.
 Jonsson, J., Regenerativofen *175.
 Jordis, E., Gipshydratation 488.
 Jonsbascheff, L., Brikettiren 15.
 Junk, A., Nitrocellulose 358.
 Juon, E., Holzkohlen 9.
 — Metallproben 121.
 — Kupfer 212.
 Just, A., Glühlampen 106.
 — Analyse 546.

 Kaempfe, Gebr., Retortenofen *40.
 Kahlbaum, C. A. F., Verkupfern 280.
 Kalecsinsky, A. v., Mineralkohlen 546.
 Kappen, H., Mineralbildung 469.
 Kassner, G., Zündhölzer 120.
 Kathol, W., Sandfilter 415.
 Kaulhausen, W., Kühlvorrichtung 513.
 Keil, R., Flächenmusterung 281.
 Keith, J., Gasfernzünder 97.
 Keller, C. A., Schachtofen *155. 498.
 Kellermann, F., Zinkerze *254.
 Keller & Knappich, Acetylen *89.

 Keppeler, G., Acetylenreinigung 91.
 Keppler, Cyanwäscher 50.
 Kerpely, A. v., Hochöfen *136.
 Kerschaw, J., Zinn 272.
 Kersten, J., Steinkohlen 12.
 Kessler, L., Schwefelsäure 297.
 Kettembeil, W., Alkalichloridelektrolyse 308.
 Kettenberger, M., Brennstoff 17.
 Kettner, O., Wassergasverfahren 71.
 Kiefer, K., Filterelement 503.
 Kirsanoff, W., Sprengstoff 343.
 Kisskalt, K., Schwefigsäure 289.
 Klemm, P., Papierkunde 546.
 Klemm & Nowak, Acetylen 90.
 Klöber, Wasserleitungsröhren 403.
 Klostermann, M., Natureis 513.
 Kneuper, G. M., Filter 503.
 Knight, S., Eisen 123.
 Knizek, J., Glasscheiben 430.
 Knösel, Th., Thomasmehl 367.
 Knorre, G. v., Eisenbestimmung 121.
 Knudsen, E., Pyritschmelzen 219.
 Kobert, Wassergas 53.
 Koch, E., Sicherheitszündkapsel *363.
 Koch, H., Wasserleitungsröhren 403.
 Koch, W. E., Pyritschmelzen 219.
 Köhler, H., Asphalte 546.
 König, K., Glühlichtbrenner 99.
 Körting, Cyangewinnung 49.
 Komitee des Allgemeinen Bergmannstages, Mineralkohlen 547.
 Konek, Heizwerth 18.
 Koninck, L. de, Eisenoxydulsalze 121.
 — Mangan 124.
 Koppers, H., Regenerativ-Koksofen *17.
 — liegender Koksofen *17. *18.
 Koschmieder, H., Wasserreinigung 409.
 Köster, J., Manganbestimmung 125.
 Krahmann, M., Eisenerzbergbau 132.
 Krause, E., Wasserreinigung *410.
 Kremer, C., Ammoniak 300.
 Krepelka, V., Asphalt 492.
 Kretschmar, H., Brom 335.
 Krische, P., Chemie 546.
 Kröhnke, O., Wasserreinigung *414.
 — Abwasser 427.
 Kroupa, G., Kupfergewinnung 216.
 — Röstofen *244.
 Krumrei, H., Schmelzofen *168.
 Kucklin, E., Wolframbestimmung 123.
 Kuchler, F., Gaszünder 97.
 Kühling, Eisenbestimmung 121.
 Kühl & Miethe, Estrichfussböden 490.
 Küster, M., Gasglühlicht 97.

- Kuhlemann, M., Koksofen *19.
 Kuhnheim & Cp., Calciumcarbid 371.
 Kuljis, J., Acetylen 91.
 Kunow, A., Benzolgewinnung *20.
 — Destillation 511.
 Kuntz, J., Kupfervorkommen 212.
 Kuns, R., amerik. Hochöfen 140.
 Kunze, A., Zinkblende 249.
 Kwjatkowsky, N. A., Naphta 546.

 Lamoureux, E., Hochöfen 140.
 Landshoff & Meyer, Verschlussdeckel *515.
 Lang, A., Glühlampen 106.
 Lang, H., Pyritschmelzprocess 219.
 Langbein & Cp., Metallübersüge *278.
 — Silberbäder 285.
 Langhans, R., Glühstrümpfe 93.
 Laporte, B., Filter 502.
 Lapp, V., Schleudermaschine 503.
 Laschinger, E. J., Schlammverfahren 236.
 Landig, O., Mesabierze 142.
 Lauer, G. v., Frictionszündmaschine 364.
 Laurentius, C., Torfverkokungsöfen 6.
 Lauridsen, Z., Gaszünder 97.
 Lauser, Th., Herdofenschmelzen *176.
 Laval, G. de, Zinkdestillation *258.
 Lavezard, E., Thone 438.
 Le Chatelier, H., Stahlhärten 198.
 — Barytcement 469.
 Ledebur, Nickelstahl 206.
 Ledebur, A., Roheisen 547.
 Ledru, J., Acetylenentwickler 89.
 Leinberger, J., Eisen 140.
 Leistner, C., Glasblasemaschine 431.
 Lemaitre, H., Chilisalpeter 342.
 Lenher, V., Goldlöslichkeit 241.
 Lepel, F. v., Stickstoffoxydation 341.
 Lessing, W., Siederohrkessel 454.
 Lewicki, H., Presstorf 5.
 Lewis, E. A., Handelskupfer 230.
 Leyde, O., Gusseisenprüfung 126. 130.
 — Giessereibetriebe 172.
 Leymann, H., Luftverunreinigung 547.
 Lidholm, H., Calciumcarbid 373.
 Liebenam, W. A., Gold 233.
 Liebig, M., Bleifarben 383.
 Liechti, P., Nitratsstickstoff 342.
 Lieussou, G., Bronze giessen 275.
 Lilienfeld, M., Bogenlichtkohlen 108.
 Lind, A. L., Gaszünder 97.
 Lippe, J. v. d., Cementstahl 195.
 Lippert, F., Gaserszeuger 74.
 Lippmann, E. v., Zuckerarten 547.
 Lloyd, M. P., Metallniederschläge 277.

 Löser, C., Ringofen 443.
 Loeser, C., Weisskalk 478.
 Lombardi, Osmiumlampen 116.
 Louis, H., Eisenerze 133.
 Lucas, L., Zinklaugen 377.
 Ludwig, Schlacke 137.
 — Thone 452.
 Ludwig, A., Acetylen 544.
 Lüdert, H., Manganbestimmung 124.
 Lühne, J., Schmelzöfen 515.
 Lührmann, F. W., Windleitungen 136.
 Lunge, G., Eisenbestimmung 121.
 — Schwefeltrioxyd 293.
 — Schwefelsäure 295. 296. 298.
 — Salinenbetrieb 318.
 — Salpetersäure 338.
 — Natriumnitrit 342.
 — Asphalt 492.
 — Maassanalyse 533.
 — Untersuchungsmethoden 547.
 — Analyse 548.
 Lynes, W., Dämpfe 170.

 Macalpine, T., Manganverbindung 378.
 Maclay, W., Cementofen 458.
 Macpherson, H. F., Leuchtgas 64.
 Madden, A. J., Filterreinigung 415.
 Made, P. von der, Leuchtgas 64.
 Mäckler, Ziegelausblühungen 445.
 Makowski, Abwasser 426.
 Manhardt, A., Aluminiumlegierung 264.
 Marckwald, C., Generatorgas *78.
 Mare, F. de, Heizvorrichtung 494.
 Margosches, B. M., Chlor 332.
 — Asphalt 492.
 Mark, C. E., Schwefelerze 214.
 Markmann, E., Kunsteis 513.
 Marr, O., Kraftmaschinen 547.
 Marshall, A., Nitroglycerin 362.
 Marshall, H., Carburiren 63.
 Marsson, Abwasserreinigung 420.
 Martin & Cp., Acetylenentwickler *90.
 Martini, A., Zündpillen 92.
 Martini, C., Rohpetroleum 32.
 — Apparate *517.
 Maschinenbau - Actiengesellsch. vorm. Breitfeld, Danck & Cp., Sandfilterreinigung 502.
 Maschinenbauanstalt Humboldt, Wassergasherstellung *67. *68.
 — Verdampfer *507.
 Maschinenfabrik Buckau, Brikettpressen 14.
 Maschinenfabrik Grevenbroich, Wasserreinigung *412.
 — Filter 502.
 Massenez, O., Flusseisen 180.

- Mathesius, Hochofenschlacke 149.
 Mathieu, L., Acetylenlampe 90.
 Matzke, W., Schwefelbäder 392.
 Mauser, A., Verpackungskorb *518.
 Maybluh, Ch. F., Gasreinigung 44.
 Mayer, M., Kupfergegenstände 280.
 Mc Intosh, J. G., Roth 386.
 Mc Kay, A., Eisensand 233.
 Mc. Kee, G. W., Wassergas 59.
 Mc William, A., Martinverfahren 189.
 Meffert, T., Tiegelstahl 192.
 Megraw, H., Cyanidlösungen 240.
 Meguin & Cp., Kohlenstampfmaschine 20.
 Mehl, W., Petroleumheizöfen 88.
 Melhardt, C., Torf 6.
 Menasch, B., Lichtbogen 547.
 Mennicke, H., Zinngewinnung 265.
 Merck, E., Wasserstoffsuperoxyd 395.
 Merkens, O., Akreminseife 382.
 Merz, E., Gasreiniger *41.
 Merz, M., Schlämme 235.
 — Silbererze 238.
 Metallic Compounds Separation Syndicate, Röstgase 289.
 Meth, B. Z., Glasätzen 433.
 Mets & Cp., Gichtgase 504.
 Meurant, J., Galvanisirung 277.
 — Verzinkung 279.
 Meurer, H.Ch., Kalksandstein 479. 480.
 Mewes, R., Glühlicht 100.
 — Kiesabbrände 132.
 Meyer, F., Cupolofen 173.
 — Röstofenbatterie *243.
 Meyer, G., Gaszünder 97.
 Meyer, J., Spiritusglühlicht 96.
 Meyer, Th., Schwefelsäurefabrikation 295. 547.
 Michaelis, S., Goldbergwerke 233.
 — Goldbaggerung 233.
 Michel, E., Spiritusglühlicht 96.
 Michel, Gebr., Carburirung 62.
 Michiels, J. B., Acetylen *89.
 Micolajczak, Dinitroglycerin 362.
 Mittasch, A., Nitrocellulose 357.
 Mittmann, H., Glühkörper 94.
 Möller, E., Verdampfapparat 507.
 Möller, O. M. R., Wasserreinigung 409.
 Möller & Pfeiffer, Entwässern 5.
 Moissan, H., Silicium 262.
 — Elemente 547.
 Moldenke, Gusseisen 172.
 Moll & Cp., Wasserreiniger *415.
 Monkovsky, T., Steinkohlen 13.
 Montel, L., Carbidbehälter 89.
 Moody, G. T., Eisenrosten 403.
 Moore Electrical Comp., Beleuchtung 109.
 Morgan Crucible Comp., Kapelle *515.
 Morrison, Th., Winderhitzer 135.
 Morse, E. F., Apparate 514.
 Moye, Gipsabbinden 488.
 Mücke, G., Glühstrümpfe 94.
 Müller, Thomasschlacke 367.
 Müller, Ueberjodsäure 337.
 Müller, A., Eisen *121.
 — Filtrirbehälter 502.
 Müller, E., Persulfate 394.
 Müller, K., Cement 477.
 Müller, R., Gips 547.
 Münter, M., Temperofen *194.
 Multiplex, Gasfernzünder 97.
 Munker, E., Roheisen 125.
 Munsche, A., Bleiweiss 373.
 Murmann, E., Bleiglanzanalyse 249.
 Myers, W., Eisensauen 221.
 Mynett, Th., Zündmasse 119.
 Namias, R., Galvanostegie 285.
 Naske, Th., Silicium 204.
 Nath, A., Hochöfen 135.
 Nauckhoff, S., Sprengstoffe 349.
 Neesen, Aluminium-Versilberung 285.
 Neffgen, Kalksandsteine 480.
 Neimke, Th., Steinsalz 311.
 Nernst, W., Mathematik 547.
 Nettel, R., Erdöl 25.
 Neubauer, F., Glühlichtlampe 98.
 Neuburger, A., Stahlherstellung 162.
 Neudecker, J., Kalkbrennen 453.
 Neue, W., Braunkohlenbriketts 15.
 Neufeld, C. A., Brunnenwasser 402.
 Neumann, B., Eisenerzeugung 163.
 — Nickelervorkommen 211.
 — Edelmetallgewinnung 233.
 — Metalle 548.
 Neumann, F., Wassergas 66.
 Nidenführ, H., Salpetersäure 337.
 Niessen, J., Pflasterstein 489.
 Nilson, P., Schlammcentrifuge 504.
 Oettingen, A. J. v., Handwörterbuch 548.
 Oettli, Zinkweiss 386.
 Ohnstein, A., Kugeldruckprüfung 125.
 Olschewsky, W., Kalksandsteine 478.
 Oordt, G. van, Beryllium 382.
 Opificius, L., Gold 242.
 Oppe, K., Kunstverglasungen 434.
 Ormelingen, E. v., Heizöfen 196.
 Osann, Schlacke 137.
 Osenbrück, A., Absorber 512.
 Ostermann, G., Tiegel *170.

- Otto, C., Stahlerzeugung 192.
 Otto, H., Flusseisen 199.
 Outerbridge, A., Gusseisen 172.

 Padfield, W. A., Leuchtgas *37.
 Pallas, Aetznatron 327.
 Palmaer, W., Düngemittel *365.
 Pampe, F., Heizgas *88.
 Pape, C., Schwefelkohlenstoff 289.
 Parke, R., Aluminium 263.
 Parr, S. W., Kohlen 13.
 Paschke, G., Arbeiten 444.
 Pasquay, E., Sackkalk 478.
 Passburg, E., Vacuumapparat 507.
 Passow, H., Portlandcement 471.
 — Hochofenschlacke 472.
 Paul, F., Carburirkammer 64.
 Pauling, H., Salpetersäure *340.
 Pawek, H., Quecksilberbogenlampe *112.
 Payens, L., Wassergas 66.
 Payne, W., Kupfergewinnung 224.
 Pearce, R., Zinnerze 272.
 Pécheux, H., Aluminiumblei 268.
 Peetz, L., Zinnblei 288.
 Pelous, J., Petroleumglühlicht 97.
 Peppel, S. V., Kalksandsteine 486.
 Perkiewicz, M., Thon 441.
 Perkins, F., Ofen 160.
 — Gold 241. 242.
 Perrot, L., Goldschmelzpunkt 242.
 Peschges, H., Reinigungskessel *417.
 Peters, Kohlensäure 398.
 Peters, C., Kraftgasanlagen 76.
 Peters, E., Pyritschmelzen 220.
 Peters, R., Bogenlampen 108.
 Petersson, A., Ofen *497.
 Pfanhauser, W., Galvanoplastik 548.
 Pfannhauser, W., Silberbäder 285.
 Pfeiffer, Th., Nitratstickstoff 342.
 Pfister, Th., Glaskügelchen 434.
 Pfeiderer, P., Destillirapparate 511.
 — Kältemaschine 513.
 Pflücke, Retortenöfen 40.
 Picard, H. F., Edelmetalle 234.
 Pictet, R., Gasglühlicht *99.
 Pierpont, F. H., Glasblasemaschine 431.
 Piertrusky, K., Cement 474.
 Pintech, J., Leuchtgas *44.
 — Sauggaserzeuger 75.
 Placidi, M., Wassergasverfahren 71.
 Platina, P., Leuchtgas 41.
 Plato, W., Calcium 267.
 Poeffel, A., Petroleumglühlicht 97.
 Pösendeiner, H., Kleineisenindustrie 199.
 Pohl, C., Kunststeinplatten 489.
 Pohl, E., Glas 429.
 — Dinassteine 442.
 Pollacsek, E., Rauchgase 87.
 Polte, E., Wolfram 275.
 Poncelet, G., Glastafeln 430.
 Pont, A. J. du, Schwarzpulver *342.
 Pontius, Chlorometrie 335.
 Popescu, G., Petroleumglühlicht 97.
 Porges, Ph., Erdölkohlenwasserstoff *27.
 Portlandcementfabrik Hemmoor, Cementbeton 490.
 Prebble, W. E., Goldanalyse 242.
 Preschlin, P. E., Elektrolyse 279.
 Prichard, A., Filterpressverfahren 236.
 Prister, A., Gold 241.
 Projahn, F., Ultramarin *386.
 Propfe & Cp., Flusspath 389.
 Proskey, W. S., Petroleumglühlicht 97.
 Prüssing, Portlandcement 460.
 Prym, Kupferlegirung 275.
 Pulinx, C. G., Wasserreinigung *412.
 Pulsifer, H. B., Eisen 122.
 Purdy, R. C., Pinkglasuren 449.
 Putz, H., Rohgraphit 492.

 Rabe, H., Bleithürme 295.
 Rahrbach, H., Centrifuge 504.
 Rambaldini, G., Schwefelkies *212.
 Rapp, R., Flüsse 427.
 Rasch, Stickoxydul 538.
 Rasch, H., Zündungen 548.
 Raschig, F., Bleikammerprocess 296.
 — Maassanalyse 538.
 Rather Dampfkesselfabrik, Heizgas 64.
 Rathgen, F., Gipsabgüsse 488.
 Raumer, E. v., Wasserleitungswasser 402.
 Rauter, G., Industrie 548.
 Raynaud, E., Erdöl 26.
 Reale, G., Erdöl 32.
 Redlich, Calcium 267.
 Remané, H., Kohlenfadenglühlampen 107.
 Reichling, R., Speisewasser *414.
 Reimers, F., Koksbrickets 11.
 — Braunkohlenkoks 15.
 Reinecke, E., Cementplatten 491.
 Reinhardt, K., Schwefeltrioxyd 293.
 Reinke, C., Kunststeine 489.
 Reinsch, A., Elbwasser 398.
 Reischke, J., Dampfkesselverrostung 400.
 Renfert, E., Cement 474.
 Reusch, Gusseisen 131.
 Reybold, C., Eisensauen 221.
 Reynolds, J. E., Glas 433.

- Rheinische Dynamitfabrik, Sprengstoffe 344.
 Richard, H. J., Sprengstoff 363.
 Richards, J. W., Cementdrehrohrofen 454.
 Riché, H., Mischgas 79.
 Riegel, E., Ladevorrichtung 36.
 Rieger, R., Kohlengewinnung 13.
 Riegler, E., Ammoniak 302.
 Riemann, H., Acetylen 100.
 Riemer, Stahlblöcke *171.
 Riepe, E., Leuchtgas 36.
 — Heizgas 83.
 Ries, H., Thon 440.
 Rietschel, Heizungsanlagen 88.
 Rignon, A., Bogenlampe 107.
 Rinck, Wasserleitungsröhren 403.
 Rinne, F., Quarz 485.
 Rintoul, W., Aceton *347.
 Rischer, A., Ringofenstreufeuer 443.
 Rispler, A., Theeröl 87.
 Ritter, C., Zinkblende 256.
 Ritter, E., Nitrastickstoff 342.
 Robertson, R., Schwefelsäure 295.
 — Aceton *347.
 Robin, J. T., Glühstrümpfe 94.
 Rocke, E., Sorelceement 477.
 Rohde, O., Gaszünder 97.
 Rohland, P., Ultramarin 388.
 — Thon 441.
 — Portlandcement 548.
 Rohm, O., Maassanalyse 548.
 Rommenhöller, A.-G., Kohlensäure 398.
 Ronay, A., Gaserzeuger 74.
 — Erzbriketts 138.
 Rosenberg, A., Zündpillen 92.
 Rosenkranz, M., Ammoniumsulfat *300.
 Rosenthal, L., Verdampfer 87.
 Rosenthal, Th., Erdöl 24.
 — Schweißereiabwasser 34.
 Roskelley, J., Gold 234.
 Roskely, J., Cyanidlösungen 236.
 Roth, C., Ammoniumnitrat 339.
 — Schutzmittel 491.
 Rothstein, J., Gaszünder 97.
 Rott, C., Kleinbessermerei 191.
 Rougeot, M., Briketts 16.
 Ruff, O., Calcium 267.
 Ruhstrat, E., Ofen 498.
 Russ, F., Thonerdehydrat 391.
 Sachsenberg, P., Gaszünder 97.
 Sacker, O., Zinnbleilegirungen 288.
 Salgues, Zinnherstellung 256.
 Salisbury, A. E., Quecksilberdampflampe *114.
 Saltar, J., Gasreinigungsschleuder 504.
 Salzbergwerk Neustassfurt, Kaliumcarbonat 302.
 Sander, E., Glühlicht 106.
 — Leitkörper 107.
 Sander, G., Cementrohmehl 469.
 Saubermann, S., Glühkörper 92.
 Sauerbrey, A. W., Filter 503.
 — Lösevorrichtung *504.
 — Trockner *505.
 Sauveur, A., Gussstücke *170.
 Savelsberg, A., Kupfer 215.
 Schäfer, J. A., Gaswasserdestillation 300.
 Schaller, E., Salpetersäure 342.
 Schapiro, A., Erdölglühlichtbrenner *96.
 Scheben & Krudewig, Sauggaserzeuger 75. *76.
 Schierach, K., Glasüberzug 433.
 Schill, C. H., Wassergaserzeuger 67.
 Schilling, E., Beleuchtung 100.
 Schilling, J., Erden 548.
 Schimmel, H., Leuchtgas 36.
 Schindler, Cement 457.
 Schlör, J., Heizgas 74.
 Schlötter, M., Chlor 335.
 Schmalhausen, H., Gaserzeuger *77.
 Schmatolla, E., Kalkschachtofen 478.
 Schmidhammer, W., Stahlerzeugung 159.
 Schmidt, O., Cement 466.
 — Metalloide 548.
 Schmidt, W., Brikettpressen 15.
 Schmidtman, A., Wasserversorgung 548.
 Schmitt, K., Acetylen 89.
 Schnabel, C., Metallhüttenkunde 548.
 Schneider, Kalk 479.
 Schneider, E., Gasgemisch 91.
 Schneider, K., Gichteinrichtung 135.
 Schneider, L., Salinenbetrieb 312.
 Schnurpfeil, H., Glashäfen 434.
 Schöffel, Hochofenschlacke 152.
 Schönflies, A., Mathematik 547.
 Schorr, R., Briketts 16.
 Schotola, H. F., Tiegelschmelzofen *193.
 Schott, A., Cement 467.
 Schott, F., Schlackenmischfrage 460.
 — Hansa-Portlandcement 465.
 Schott, S., Kapitalanlage 548.
 Schou, H., Dampferzeugung *454.
 — Kühlvorrichtung 512.
 Schrader, J. C., Sprengstoff 347.
 Schraml, C., Salinenwesen 311. 312.
 Schraml, F., Mischgas 79.
 — Gasverluste 86.

Schreib, H., Abwasser 427.
 — Sodafabrikation 548.
 Schreiber, F., Koks 24.
 Schreiber, G., Barytsalze 390.
 — Dinitroglycerin 362.
 Schröder, F., Sprengstoffzünder 363.
 Schwalbe, A., Hydrosulfite 393.
 Schwarz & Cp., Sauggasanlagen 79.
 Schweder & Cp., Abwasser 416.
 Schwenke, H., Glas 436.
 Schüle, G., künstl. Steine 490.
 Schütz, J., Tafelglas *432.
 Schulz-Briesen, Steinkohlen 12.
 Schulze, B., Doppelsuperphosphate 367.
 — Handelsdünger 367.
 Schuster & Baer, Spiritusglühlicht 96.
 Scott-Snell, C., Gasglühlicht 97. 99.
 Seemen, W. v., Ofen 501.
 — Verdampfeinrichtung 506.
 Seigle, A., Sandsteine 489.
 Seinfeld, H., Cement 453.
 Selwig & Lange, Schiessbaumwolle 346.
 Semlitsch, A., Braunkohle 10.
 Serbanesco, D. J., Petroleumglühlichtbrenner 97.
 Settle, T., Leuchtgas *37.
 Sexton, C. W., Mischerze 251.
 Seyffart, J., Kalkofen 548.
 Shaw, Ch., Schwefelabscheidung 273.
 Shermann, E. C., Cementmörtel 487.
 Shumann, F., Drahtglas 430.
 Siebert & Kühn, Thermometer 514.
 Siedentopf, H., Goldrubingläser 436.
 Siemens, A., Metallabscheidung 273.
 Siemens, F., Silicium 262.
 Siemens, Gebr. & Cp., Lichterzeugung *109.
 Siemens & Halske, Vacuumlampen 104.
 — Glühkörper 105.
 — Glühlampen *105.
 — Eisen und Nickel 154.
 — Nickelmetall 206.
 — Zinkerze 252.
 — Tantalmetall 269.
 — Salze 333.
 — Apparate 498.
 — Isolirmasse 501.
 Sievert, P. Th., Glashohlkörper *431.
 Sieverts, W., Gasglühlicht 97.
 Simmersbach, Giessereikoks 23.
 — Hochofenkoksberwerthung 24.
 Simmersbach, A., Eisenerzeugung *138.
 Simmersbach, O., Mesabierze 141.
 Simoneton, E., Flächenfilter 503.
 Simons, J., Brikettpressen 15.

Jahresber. d. chem. Technologie. L.

Singer, L., Erdölkohlenwasserstoff *27.
 — Paraffingewinnung 29.
 — Steinsalz 311.
 Sjögren, H., Schwermetalle *375.
 Sjöstedt, A., Magnetkies 289.
 Sjöstedt, E., Hochofenprocess 148.
 Skodawerke, Brikettpressen 15.
 Skrabal, A., Eisenbestimmung 121.
 — Elektrolyteisen 166.
 Société anonyme internationale du Gaz d'eau brevets Strache, Wassergas *66.
 Société anonyme l'oxhydrique, Apparat *320.
 Société Claudel, Kraftgas 78.
 Société électrométallurgique Française, Windfrischen *156.
 Société Villard frères & Collet, Hartporzellan 441.
 Sörensen, Ch., Aluminium 265.
 Sommermeier, Schwefelformen 14.
 Sonntag, C., Leuchtgas 62.
 Sorge, R., Thomasmehl 367.
 Sotter, R., Carborundum 446.
 Spence, P. & Sons, Titanoxydul 381.
 — Titansesquichlorid 382.
 Sperry, E., Messing 283.
 Spiegel, L., Borax 392.
 — Maassanalyse 533.
 Spitta, H., Schmauchverfahren 443.
 — Kammerofen *454.
 Spitz, J., Tafelglas *432.
 Stahl, A. F., Goldfelder 233.
 Stahl, W., krystallis. Schlacke 214.
 Stapf, Th., Wärmofen 196.
 Steger, Brikettherstellung 16.
 Steiner, O., Alkalichloridelektrolyse 309.
 Steinfeldt, R., Retorteneinbau *39.
 Steinhausz, J., Goldbergbau 233.
 Steinicke, G., Leuchtgas 39.
 Steinmetz, C. P., Magnetit-Bogenlampe 108.
 Stern, Aerogengas 64.
 St. Louis Plate Glass Comp., Glasplatten *430.
 Stockem, L., Chloride 273.
 Stoecker, M., Leuchtgas 52.
 Stöffler, E., Steine 490.
 Störmer, Kaolin 438.
 Stommel, K., Gasuhren 64.
 Strache, H., Wassergas *71.
 Strehlenert, R. W., Extraction 503.
 Striebeck, R., Durama 282.
 Strube, F., Abwasser 420.
 Suckert, J., Acetylentischlampe *90.
 Sulman, H. L., Edelmetalle 284.

- Sulzer-Grossmann, Cupolofen 173.
 Suter, Calcium 267.
 Swobada, J., Petroleumglühlichtbrenner 97.
 Syndicat de l'acier Gérard, Metall-darstellung *153.
 Szalay, E. v., Acetylenlaterne *90.

 Taussig, R., Aetznatron 328.
 Taylor, E. R., Schwefelkohlenstoff *287.
 Teichmann, H., Gasglühlicht 97.
 Terrel, T., Glühkörper 92.
 Tessier, A. C., Acetylen 89.
 Theisen, E., Gase reinigen 504.
 Thiem, E. A. P., Gaszünder 97.
 Thiem, W., Luftgas 63. 64.
 Thill, J., Silicium 123.
 Tholander, Holzkohlenhochöfen 140.
 Thomä, R., Cement 491.
 Thomas, F., Kupferkies 224.
 Thomas, J., Zinkschlämme 240.
 Thümmel, H., Zinn 273.
 Thumm, K., Abwasserreinigung 544.
 Thyssen & Cp., Stahlblöcke 171.
 Tideström, C. W., Martinöfen 177.
 Tillier, Ch. de, Steinkohlen 12.
 Timm, F. C. W., Portlandcement 453.
 Tittl, C., Steingut 448.
 Töwe, M., Carburirvorrichtung *63. 64.
 Toledo Glass Comp., Glasofen *429.
 Tomellini, M., Aluminiumlöthen 264.
 Tommasi, D., Kupfersulfat 228.
 Torkar, A., Kupfererze 219.
 Toth, E., Bleivergiftungen 248.
 Töye & Cp., Acetylen 89.
 Trainer, E., Briketts 15.
 Traube, W., Ammoniak 341.
 Trautz, M., Bleikammerprocess 296.
 Treptow, Steinkohlen 11.
 Tresidder, T. J., Nickelstahl 201.
 Tröllhatters Elektriska Kraftaktiebolag, Carbid *369.
 Tucker, A. E., Briketts 15.
 Tuschhoff, E., Ringofen 443.
 Twynam, Th., Weissblechabfälle 265.

 Ulke, T., Kupfer 548.
 Unger, O., Zinkdestillationsmuffel 249.
 Union Elektrizitäts-Gesellschaft, Bogenlichtelektrode 108.
 United Alkali Co., Schwefelsäure 290.

 Vanoy, J. de, Kupfergewinnung 221.
 Vasseux, E., Dünger 367.
 Verdier, Spiritusglühlicht 96.

 Verein chemischer Fabriken in Mannheim, Schwefelsäureanhydrid 290.
 Verein deutscher Eisengiessereien, Gusseisen 130.
 Verein deutsch. Portlandcement-Fabrikanten, Cementuntersuchungen 456.
 Vereinigte Maschinenfabrik Augsburg und Maschinenbaugesellschaft Nürnberg, Verdampfer *513.
 Vereinslaboratorium des Gipsvereins, Estrichgips 488.
 Verwerthung städtischer Abfälle, Fettgewinnung *418.
 Virgoe, W., Cyanidwerke 240.
 Voelker, W. L., Carbidfäden *107.
 Vogel, H., Dampfkesselanlage 87.
 Vogel, J. H., Acetylen 544.
 Vogel, W., Stromkosten 117.
 Vogt, G., Thone 438.
 Vogt & Cp., Aluminiumbronze 264.
 Voigt, H., Gaserzeuger *77.
 Vorbach, E., Hochöfen 136.
 Vulitch, D. de, Verkokung 17.

 Waché, Locoge & Cp., Destillirapparat *511.
 Waegner, A., Erden 392.
 Wagnmüller, E., Bremerlicht *116.
 Waldbauer, J., Salpetersäure 338.
 Walker, J., Kupfererze 232.
 Wallis, H. W., Edelmetallgewinnung 234.
 Walters, H., Manganbestimmung 124.
 Wangemann, P., Calciumcarbid 371.
 Waring Chemical Comp., Schwefelzink 376.
 Washington-Licht-Gesellschaft, Petroleumglühlicht 97.
 Waston, H. J., Schwefelsäurefabriken 297.
 Watergas Maatschappij-System Dr. Kramers en Aarts, Wassergas 65. 66.
 Waterhouse, Stahl 196.
 Watso, A., Metallüberziehen 276.
 Webb, H. W., Acetylen 89.
 Wedding, W., Beleuchtungstechnik, 117.
 Wedemeyer, O., Gusseisen 172.
 — Eisenabbrand 188.
 Weeks, J. W., Acetylen 89.
 Wehle, F., Kunstsandstein 490.
 Wehrstedt, J. v., Kesselspeisewasser 410.
 Weiblen, C., Glühstrumpf 92.
 Weidner, Portlandcement 467.
 Weigelin, G., Glühofen *196.
 Weigelt, C., Abwasser 426.

- Weigelt, C., Marmorpoliren 491.
 Weinmann, G., Carbidtrommeln 372.
 Weinreb, M., wetterfeste Masse 490.
 Weinstein, Eichung 521.
 Weiskopf, A., Eisenerze 132.
 — Hochofenstörungen 140.
 Weiskopf & Cp., Glasringe 433.
 Wells, J. S. C., Zinneranalyse 272.
 Welsbach incandescent gaslight company limited, Glühstrümpfe 94.
 Wencelius, A., Eisenerzgruben 132.
 — Analyse 548.
 Wendeborn, B. A., Golderze 237.
 Werle, F. A., Thon 442.
 Werschen-Weissenfelder Braunkohlen-Gesellschaft, Brikettpressen 15.
 Werthen, J., Gas-Glühkörper 94.
 Westdeutsche Thomasphosphat-Werke, Ammoniak 299.
 Western, R., Zinkoxyd 249.
 Westfälische Stanz- und Emailirwerke, Metallverzierungen 281.
 Westinghouse, G., Rohkupfer 215.
 Whitefield, Ch., Wassergas 74.
 Whitney, W. R., Kesselblech 400.
 Wichelhaus, H., Technologie 548.
 Wickes, W., Kupfer 228.
 Wiedenfeld, P., Verdampfer 77.
 Wienand, P., Brennstoff 82.
 Wieser, E., Gaszünder 97.
 Wiesler, A., Stickstoffverwerthung 341.
 Wikander, Beleuchtungsanlagen *109.
 Wilcox, J. F., Koksofen 20.
 Wild, L. W., elektr. Glühlampen 116.
 Will, W., Sprengtechnik 349.
 Williams, G. W., Cyanidlaugen 236.
 Windhausen, F., Centrifugalapparat 503.
 Windholz, J., Schleifmittel 491.
 Winkler, Gasglühlichtbrenner 100.
 Witt, Th., Goldgewinnung 233.
 Wittmann, F., Ferromangan 199.
 Witsek, R., Leuchtgas 65.
 Wohl, A., Zinkstaub 262.
 Wohlwill, E., Goldraffinieren 242.
 Wolf, H., Glühkörperabbrennen 94.
 Wolff, A., Siederohrkessel 454.
 Wolff, L. C., Torfverkohlung 9.
 Wolfrum, A., Industrie 548.
 Worringen, E., Gaszünder 97.
 Woy, R., Kohlensäure 398.
 Wright, A., Apparat 322.
 Wüst, F., Temperprocess 196.
 Wultze, A., Kohlensäure *397.
 Yeandle, Amalgamirverfahren 237.
 Ystgaard, A., Phosphorsäure 366.
 Zapon, Gipsabgüsse 488.
 Zechmeister, L., Destillation 505.
 Zehnpfund, K., Spiritusglühlicht 96.
 Zelinsky, N., Säuren 30.
 Zenses, A., Cupolofen 168.
 Zerener, H., Metallschmelzen 168.
 Ziegler, M., Generatorgas *78.
 Zimmermann, E., Bunsenbrenner *514.
 Zschimmer, E., Glasuntersuchungen 436.
 Zsigmondy, R., Goldrubingläser 436.

Sach-Register.

- Absorptionskältemaschine 513.
Abtreibeapparat *298.
Abwässer-Colloide 427.
Abwässer-Sammelgrube 416.
Abwasser 416.
Abwasserbeseitigung 548.
Abwasserfiltration 418.
Abwasserklären *416.
Abwasserreinigung 420. 544.
Acetonwiedergewinnung *347.
Acetylen, flüssig 531.
Acetylenbeleuchtung 100.
Acetylenbrenner 100.
Acetylenentwickler *88.
Acetylenerzeuger 89.
Acetylenfackel 100.
Acetylenhandbuch 544.
Acetylenlampe 90.
Acetylenlaterne 90. 100.
Acetylenreinigung 91.
Acetylen-Strassenlaterne 90.
Acetylentischlampe *90.
Aerogengas 64.
Aetzalkali *379.
Aetznatron *324.
Aetznatronherstellung 327.
Agriculpturchemie 546.
Akremminseife 383.
Alkaliarnalgam *323.
Alkalichlorate 334.
Alkalichloridelektrolyse 308.
Alkalilauge 310.
Alkalimetalle 544.
Alkalimetall oxyd 319.
Alkoholersetzung 84.
Aluminiumblei 263.
Aluminiumbronze 264.
Aluminium-Elektroplattirung 284.
Aluminiumgewinnung 262.
Aluminiumkupfer 263.
Aluminiumlegirung 263.
Aluminiumlöthen 264.
Aluminium-Nickel-Titanlegirung 268.
Aluminiumschweissen 265.
Aluminiumstat. 577.
Aluminiumvernickelung 285.
Aluminiumversilberung 285.
Amalgamirverfahren 287.
Amalgamirvorrichtung 284.
Amerika, Stat. 580.
Ammoniakabsorptionsmaschine 512.
Ammoniak aus Abwässern 300.
Ammoniakcyanwaschverfahren 46.
Ammoniakdarstellung 299.
Ammoniak, flüssig 533.
Ammoniak sodaprocess *328.
Ammoniakwasser *298.
Ammoniakwasserablaufkasten 40.
Ammoniumnitrat 339.
Ammoniumpersulfat 394.
Ammoniumsulfatkästen 300..
Anilinausfuhr 594.
Anstrichfarbe 376.
Anthracitkohlschlamm 16.
Antifrictionsmetalle 274.
Antimonabscheidung 272.
Antimonbestimmung 273.
Arbeiten in Wärme 444..
Arbeitsverfahren 542.
Arsenwasserstoff 538.
Asbestkörper 490.
Asphalt 492. 546. 550.
Athmungsapparat *519.
Atomgewichte 520.
Ausblühungen 441.
Autocarburation 53.
Barytcemente 469.
Barytsalze 390.
Baryumoxyd *390.
Bauplatten 490.
Beleuchtungsanlagen 109.
Beleuchtungstechnik 117.
Beleuchtungs-Wassergas *71.

- Belgiens Stat. 579.
Benzolgewinnung *20.
Berylliumabscheidung 382.
Beschickungsvorrichtung 135.
Bessemerbirne 190.
Bessemerofen 190.
Bessemerverfahren 190.
Betonfestigkeit 486. 488.
Betriebscyanidlaugen 236.
Bienenkorböfen 23.
Bindemittel 474.
Biologisches Verfahren 426.
Blechflächenmusterung 281.
Bleichlorid-Elektrolyse 247.
Bleifarbenherstellung 383.
Bleiglanz 247.
Bleiglanzanalyse 249.
Bleikammerprocess 296.
Bleilöthen 295.
Bleirauch 246.
Bleischlacken 246.
Bleisulfat *374.
Bleithürme 295.
Bleivergiftungen 248.
Bleiweiss 373.
Bleiweiss-Kammerverfahren 383.
Boden-Untersuchung 545.
Bogenlampe 107.
Bogenlichtelektrode 108.
Bogenlichtkohle 108.
Borax 392.
Bosnien 579.
Braunkohlen 550.
Braunkohlenbrikett f. Ringofenstreu-
feuer 443.
Braunkohlenbriketts 15.
Braunkohlendestillation 34.
Braunkohlengewinnung 558.
Braunkohlenkoks 11.
Braunkohlenkoksbriketts 15.
Braunkohlenproduction 560.
Braunkohlentheer 34.
Braunkohlentheerschweelereien 420.
Braunkohleverkokung 10.
Bremerlampe 110.
Bremerlicht *116.
Brennöfen, rotirende 468.
Brennofen *442.
Brennstoffausfuhr 589.
Brennstoffherstellung 17.
Brennstoffklein 15.
Brennwerthberechnung 14.
Brennwerthbestimmungen 13.
Brikettiren 15.
Brikettirungsmittel 16.
Brikettpressen 14.
Bromeinwirkung 335.
Bromidlösungen-Elektrolyse 386.
Bronzegiessen 275.
Bronzeschmelzen 282.
Brunnenfilter 416.
Brunnenwasser 402.
Bunsenbrenner *514.
Cadmiumanoden 285.
Cadmiumdestillationsmuffel 249.
Cadmiumüberzüge 284. 285.
Calcium 266.
Calciumabscheidung 274.
Calciumcarbid 369.
Calciumcarbidindustrie 371.
Calciumcarbid-Schwefelbestimmung
373.
Calciumchlorid 267.
Calciumcyanamid 373.
Calciumherstellung 267.
Carbidbeschickungsbehälter 89.
Carbideinwurfsrohr *89.
Carbidfabrikation 370.
Carbidfäden *107.
Carbidherstellung *369.
Carbidtrommeln 372.
Carbidzufuhr 89.
Carbonylferrocyanisen 52.
Carborundum 446. 545.
Carburirkammer 64.
Carburirverfahren 62.
Carburirvorrichtung *62.
Cementabbinden 460.
Cementausfuhr 595.
Cementbehandlung 453.
Cementbrenntemperatur 456.
Cementdachsteine 486.
Cementdrehrohrofen 454.
Cementerhitzen 467.
Cementherstellung 453.
Cementindustrie 468.
Cementirverfahren 195.
Cementmörtel 437.
Cementofen 453.
Cementrohmehl 469.
Cementschmelzen 466.
Cementschwefelsäuregehalt 457.
Cementstahl 195.
Cementuntersuchungen 456.
Centrifugalapparat 503.
Chemiestudium 546.
Chlor *324.
Chlor, flüssig 533.
Chloralkali-Elektrolyse 320.
Chloratsprengpulver 364.
Chlordarstellung 332.
Chlorirungsverfahren 241.
Chlorkohlenoxyd, flüssig 533.

Chlorometrische Verfahren 335.
 Chlorschwefel 539.
 Chlorzinkelektrolyse 260.
 Chlorzinklauge 251.
 Chrombestimmung 123.
 Chromeisenstein 379.
 Chromstahl 205.
 Collodiumwolle 359.
 Colonnenwäscher *42.
 Crenothrix polyspora 402.
 Cupolofen *169.
 Cupolofen-Kalkzuschlag 173.
 Cyanauswaschung 45.
 Cyangehaltbestimmung 241.
 Cyangewinnung 45. 49.
 Cyanide *390.
 Cyanidlaugereien 240.
 Cyanidlösungen 236.
 Cyanidverfahren 236.
 Cyankalium 539.
 Cyankaliumausfuhr 592.
 Cyankaliumvergiftung 237.
 Cyannatrium 539.
 Cyanschamm 50.
 Cyanverbindungen im Russ 147.
 Cyanwäscherbetrieb 50.

Dampferzeuger *454.
 Dampfkesselanlage 87.
 Dampfkesselfeuerungen 87.
 Dampfkesselspeisewasser 399.
 Dampfkesselverrostung 400.
 Dauerbrandlampen 109.
 Destillation 511.
 Destillirapparate 511.
 Deutschlands Ausfuhr 589.
 Deutschlands Einfuhr 589.
 Dinassteine 442.
 Dinitroglycerin 362.
 Dithionat 392.
 Dochte 91.
 Doppelgaserszeuger 66.
 Doppelsuperphosphate 367.
 Doppeltiegelschmelzofen *193.
 Drahtglas 430.
 Düngemittelherstellung *365.
 Düsenquerschnitt 136.
 Durama-Gussmetall 282.

Edelerden 548.
 Edelmetallgewinnung 233.
 Edelthone 450.
 Effectkohle 108.
 Eichung 521.
 Eindampfapparat *508.
 Eisenabbrand 188.
 Eisenausfuhr 571, 595.

Eisenbestimmung 121.
 Eisencyanverbindungen 45.
 Eisenerzbergbau 132.
 Eisenerzbrikett 133.
 Eisenerzbrikettirung 132.
 Eisenerzeugung *139. 163.
 Eisenerzlagerrstätten 132.
 Eisenerzvorkommen 132.
 Eisengewinnung 154.
 Eisengiesserei 130. 163.
 Eisengruppe *152.
 Eisenherstellung d. Elektrizität 152.
 Eisenindustrie, deutsche 570. 571.
 Eisenkohlen 192.
 Eisenkohlenstofflegirungen 199.
 Eisenlegirungen 199.
 Eisenmangan 200.
 Eisenoberflächenkohlung 194.
 Eisenportlandcement 463.
 Eisenrosten 403.
 Eisenschamm 140.
 Eisen-Stickstoffbestimmung 125.
 Eisenuntersuchung 123.
 Eisenuntersuchungsverfahren 121.
 Elbwasser 398.
 Elektrische Verfahren:
 — Aetznatron 324. 327.
 — Alkaliamalgam 323.
 — Alkalichlorid 308. 310.
 — Aluminium 262.
 — Aluminiumplattiren 284.
 — Aluminiumvernicken 285.
 — Aluminiumversilbern 285.
 — Ammoniakoxydation 341.
 — Ammoniumpersulfat 394.
 — Apparat f. Elektrolyse 321.
 — Beleuchtung 104.
 — Bleichlorid 247.
 — Bleihydroxyd 375.
 — Bromide 336.
 — Cadmium 285.
 — Calcium 266. 274.
 — Calciumcarbid 369.
 — Calciumchlorid 267.
 — Calciumcyanamid 373.
 — Carbide 369.
 — Chlor 308. 325. 328.
 — Chloralkalielektrolyse 320.
 — Chlorate 334.
 — Chlorherstellung 308.
 — Chlorkalium 308.
 — Chlornatrium 326.
 — Chlorzink 260.
 — Dithionat 392.
 — Düngemittel 365.
 — Eisencadmium 285.
 — Eisenerzschmelzen 160.

Elektrische Verfahren:

- Eisenfrischen 156.
- Eisenherstellung 152. 159. 163.
- Eisenmangan 200.
- Elektrodenherstellung 326.
- Elektrodenkohle 499.
- Elektrolyteisen 166.
- Elektrolytzink 260. 262.
- Elektroosmose 5.
- Erzebehandeln 501.
- Erzlösen 225. 227.
- Ferrochrom 161. 162.
- Ferromangan 200.
- Ferrophosphor 159.
- Ferrosilicium 161.
- Ferrotitan 161.
- Ferrowolfram 161.
- Galvanisirung 277. 278.
- Galvanostegie 285.
- Gaserhitzen 497.
- Gaszünder 97.
- Girodofen 160.
- Glas 430.
- Glockenverfahren 308.
- Goldcyanidfällung 239.
- Goldfällung 236. 237.
- Goldraffinieren 242.
- Halogenate 334.
- Heizwiderstand 495.
- Hochofen 142.
- Hydroschwefligsäure 393.
- Hydrosulfite 392.
- Industrie 545.
- Iridiumlicht 105.
- Isolirmasse 501.
- Kali 308. 310. 323.
- Kaliumchlorat 334.
- Kaliumpersulfat 394.
- Kohlebrennen 498.
- Kohlenelektrode 500.
- Kupfergewinnung 221. 232.
- Kupferraffination 549.
- Kupferraffinieren 228.
- Kupfersulfat 379.
- Legierungen 160.
- Lichtbogenofen 254.
- Magnesium-Nickel 273.
- Magnesiumsuperoxyd 377.
- Manganbaryum 200.
- Metalllösen 225.
- Metallniederschläge 277. 279.
- Metallschweissen 168.
- Metalltrennung 247.
- Natrium 267.
- Natriumhydrosulfit 392.
- Natriumsulfat 327.
- Natronlauge 323. 324. 379.

Elektrische Verfahren:

- Nernstlampe 115.
- Nickelgewinnung 153. 211.
- Nickelherstellung 206. 209.
- Nickelstein 211.
- Nitrate 341.
- Nitrite 341.
- Osmiumlicht 105.
- Ozon 395.
- Palladium 268.
- Persulfate 394.
- Phosphate 365.
- Plattiren 276. 278.
- Quecksilberanoden 322. 324. 328.
- Quecksilberbogenlampe 112.
- Quecksilberkathode 328.
- Salpetersäure 340.
- Sauerstoff 396.
- Schachtofen 155. 498.
- Schmelzofen 497.
- Schwefelkohlenstoff 287.
- Silberfällung 239. 247.
- Stahlerzeugung 159. 162.
- Strahlungsofen 369.
- Tantal 269.
- Tantallicht 104.
- Thermophore 496.
- Tiegelerhitzen 498.
- Titan 271.
- Titanoxydulnatrium 381.
- Titansesquichlorid 382.
- Torfbrikett 5.
- Torfentwässerung 5.
- Torfverkohlung 9.
- Ueberjodsäure 337.
- Unterschweifligsäure 392.
- Vanadin 270.
- Vanadineisen 271.
- Vanadinlegierungen 271.
- Vanadinsalze 392.
- Vergolden 286.
- Verkupfern 286.
- Vermessingen 286.
- Vernickeln 285.
- Versilbern 285.
- Verzinken 276. 279.
- Wasserreinigung 409.
- Wasserstoff 396.
- Weissblechabfälle 272.
- Wismuth 273.
- Wolfram 210.
- Wolframglühlicht 106.
- Zink 546.
- Zinkdestillation 253. 256.
- Zinkgewinnung 252. 259.
- Zinksuperoxyd 377.
- Zinkweiss 386.

Elektrische Verfahren:

— Zinn 265. 272.
 — Zirkonium 268.
 — Zirkonlicht 105.
 Elektrocyanidlaugerei 237.
 Elektrodenherstellung 320.
 Elektrolyteisen 121. 166.
 Elektrolytkupfer 232.
 Elektroosmose 5.
 Elemente-Eintheilung 547.
 Englands Industrie 585.
 Enteisungsanlage 403.
 Entschwefelung 44.
 Erdalkalimetalle 266. 273.
 Erdöl 24. 550.
 Erdöldestillation *26.
 Erdölfestmachen 26.
 Erdölfractionen 30.
 Erdölglühlichtbrenner *96.
 Erdölindustrie 562.
 Erdölkohlenwasserstoffe *27. 32.
 Erdölproducte 569.
 Erdölverunreinigungen 25.
 Erzbrikett 138.
 Erzprobenahme 212.
 Estrichfussböden 490.
 Estrichgips 488. 548.
 Explosionstechnik 349.
 Explosivstoffe 545.
 Explosivstoffe-Prüfung *356.
 Extractionscentrifuge 503.
 Favier-Sprengstoff 540.
 Ferroammonferrocyanid 50.
 Ferrochrom 161. 162.
 Ferrochromuntersuchung 123.
 Ferromanganerzeugung 199.
 Ferromanganherstellung 200.
 Ferromolybdän 161.
 Ferrophosphor 159.
 Ferrosilicium 123. 161. 204.
 Ferrotitan 161.
 Ferrovanadium 161.
 Ferrowolfram 161.
 Fettgewinnung a. Abwässern *418.
 Filterelement 503.
 Filterreinigung 415. 502.
 Filterwaschapparat *415.
 Filtrirbehälter 502.
 Flächenfilter 503.
 Flambogenlampe 110.
 Flammetemperatur 515.
 Flüssigkeiten, feuergefährlich *517.
 Flusseisen 180.
 Flusseisenbleche 198. 199.
 Flusseisenerzeugung 138. 181.
 Flusseisenkohlung 192.

Flussspathreinigen 389.

Flussstahl 180.

Frictionszündung 363.

Galmeischlämmen 252.

Galvanoplastik 548.

Galvanostegie 285.

Gasanlage 74.

Gase 533.

Gaserzeuger *73.

Gasfernzünder 97.

Gasfeuerungen *84.

Gasglühkörper 94.

Gasglühlicht 100.

Gasglühlichtbrenner 97.

Gasglühlichtlampe 97. *98.

Gasheizbrenner *514.

Gaskohlen 14.

Gasmessercorrosion 65.

Gasreinigen 41. 504.

Gasreiniger *41.

Gasreinigungsapparat *43.

Gasreinigungsmasse 44. 52.

Gasreinigungsschleuder 504.

Gasretorten 36.

Gasretortenausbrennen *39.

Gassaphosphat 366.

Gasschweissofen 196.

Gastrocknung 504.

Gasuhrencorrosion 64.

Gasverluste 86.

Gaswascher *42.

Gaswasserdestillation 300.

Gebläsewind 147.

Gelatinecarbonit 364.

Generatorgas 75.

Gerbstoffeinfuhr 590.

Gesteins-Westfalit B 540.

Gichtaufzug 135.

Gichtgase 503.

Giessereibetrieb 172.

Giessereikoks 23. 24.

Gips 488.

Gipsabbinden 488.

Gipsabgüsse 488.

Gipsuntersuchung 547.

Girodofen *160.

Glasätzen 433.

Glasangreifbarkeit 436.

Glasausfuhr 595.

Glasballons 431. 518.

Glasblasemaschine 431.

Glasfäden 430.

Glashäfen 434.

Glashohlkörper *431.

Glaskörper 434.

Glaskügelchen 434.

- Glaskühlen 431.
 Glasofen *429.
 Glasplatten *430.
 Glasscheiben 430.
 Glasspiegel 433.
 Glasstangen 433.
 Glastafeln 429. 430.
 Glasvergoldung 432.
 Glockenverfahren 309.
 Glückauf 540.
 Glückaufsprengpulver 364.
 Glühfäden 104.
 Glühfrischen 194.
 Glühkörper 92.
 Glühkörperkopf 93.
 Glühlampenfäden 105.
 Glühlichtdampflampe 96.
 Glühofen *196.
 Glühstrümpfe 92.
 Glühstrumpfformen 93.
 Glühstrumpfhärten 92.
 Glühstrumpfhalter 94.
 Goldanalyse 242.
 Goldbaggerung 233.
 Goldbergbau 233.
 Goldbestimmung 241.
 Goldcyanid 240.
 Golddistrict 233.
 Goldfällung 239.
 Goldfelder 233.
 Goldgewinnung 233. 238.
 Goldlagerstätten 233.
 Goldlöslichkeit 241.
 Goldraffinieren 242.
 Goldrubingläser 436.
 Goldschmelzpunkt 242.
 Gold-Selen-Silber-Erze 238.
 Goldstatistik 577.
 Goldwäscherei 233.
 Graphit 545. 550.
 Greenawaltverfahren 281.
 Grubenschmelz 241.
 Gusseisen 126.
 Gusseisenbeurtheilung 126.
 Gusseisenlieferung 130.
 Gusseisen-Metallurgie 172.
 Gusseisenstruktur 130.
 Gussstahl 155.
 Gussstücke *190.
 Handelsdünger 367.
 Handelskupfer 230.
 Handelsnickel 212.
 Handwörterbuch 548.
 Hansacement 151.
 Hansa-Portlandcement 465. 471.
 Hartporzellan 441.
 Hartsalzverarbeitung 304.
 Haselgebirge 312.
 Heizgas 83.
 Heizgasherstellung 74.
 Heizofen 196.
 Heizungsanlagen 88.
 Heizungsdocht 91.
 Heizwiderstand 495.
 Herdfrischen 174.
 Herdofenschmelzen *176.
 Hochöfen-Gichteinrichtung 135.
 Hochofen 140.
 Hochofenbegichtung 140.
 Hochofengichtgase 147.
 Hochofenprocess-Cyanbildung 148.
 Hochofenschlacke, granulirte 152. 463. 476.
 Hochofenschlackecement 471. 472.
 Hochofenschlacken 149.
 Hochofensteine 137.
 Hochofenstörungen 140.
 Hohlglaskörper 431.
 Holzkohlen 9.
 Holzkohlenhochöfen 140.
 Holzkohlenroheisen 142.
 Hydroschweflige Säure 393.
 Hydrosulfide 392.
 Hydrosulfite 392. 393.
 Ifö-Kaolin 438.
 Indicatoren 533.
 Industrie 545.
 Isolirmassen 501.
 Japan, Stat. 581.
 Kälteerzeugung 512.
 Kältemaschine *513.
 Kaliansfuhr 592.
 Kalisalze 302.
 Kaliumcarbonat 302.
 Kaliumchlorat 334.
 Kaliumchromat 379.
 Kaliummagnesiumcarbonat 302. 304.
 Kaliumpersulfat 394.
 Kaliumverbindungen 302.
 Kalkbestimmung 470.
 Kalkbrennen 453. 478.
 Kalke, hydraul. 486.
 Kalklöschchen 478. *479.
 Kalkmilch *479.
 Kalkmörtel 486.
 Kalknachweis 470.
 Kalköfen 478.
 Kalkprüfung 487.
 Kalkreinigung 549.
 Kalksandsteine 478. 480. 485.

- Kalksandsteinuntersuchung 480.
 Kalkschachtofen 478.
 Kalksteinzuschlag 178.
 Kalkstickstoff 368.
 Kammerbleiweiss 383. 386.
 Kammerofen *454.
 Kammerystem 547.
 Kaolin 438.
 Kapelle *515.
 Kapitalanlage 549.
 Kathodengestell 277.
 Keithlicht 99.
 Kesselblechcorrosion 400.
 Kesselhauscontrole 549.
 Kesselspeisewasser 410.
 Kesselsteinbildung 400.
 Kiesabbrände-Brikettiren 132.
 Kieselsäurebestimmung 450.
 Kläranlage *416.
 Klärbehälter *417.
 Kleinbessemerie 191.
 Kleineisenindustrie 199.
 Kleinkohlebindemittel 15.
 Knallgas-Sprengpatrone 368.
 Knallquecksilber 344. 362.
 Knallsätze 344.
 Kobalttrennung 209.
 Kohlebrengen *498.
 Kohlefäden *107.
 Kohlenasche 13.
 Kohlenbriketts 15.
 Kohlenelektode *500.
 Kohlenentstehung 14.
 Kohlenfadenglühlampen 107.
 Kohlengasretorten 56.
 Kohlengewinnung 13.
 Kohlenheizwerth 13.
 Kohlenlagerung 13.
 Kohlenoxydwassergas 66.
 Kohlensäure *397. 398. 518.
 Kohlensäure, flüssig 533.
 Kohlensäurebestimmung 385.
 Kohlensäureuntersuchung 398.
 Kohlenstampfmaschine 20.
 Kohlenstatist. 579. 580.
 Kohlenstoffbestimmung 121. 122.
 Kohlensyndicat 558.
 Kohlenunterscheidung 14.
 Kohlenvorkommen 12.
 Kohlenwasserstoffbrenner 87.
 Kohlenwasserstoffe 59.
 Kohleverbrauch 559.
 Kokerei 23.
 Kokereigase 48.
 Koksabrieb 24.
 Koksbricketts 11.
 Kokserzeugung 557.
 Kokshochöfen 145.
 Koksöfenbeschicken 20.
 Koksofen *17.
 Koksofenanlage 22.
 Koksofengase 22.
 Kraftgas 79.
 Kraftgasanlage 76.
 Kraftmaschinen 547.
 Kraftquellen 540.
 Krystallglasuren 449.
 Kühlvorrichtung 512. 513.
 Kugeldruckprüfung 125.
 Kunsteis 513.
 Kunstpflastersteine 489.
 Kunstsandsteinmasse 490.
 Kunststein 489.
 Kunststeinplatten 489.
 Kunstverglasungen 434.
 Kupferammoniakrhodanat 344.
 Kupferarsenlegierungen 280. 282.
 Kupfer-Bessemeranlagen 216.
 Kupfererzauflösungen *222.
 Kupfererze 215. 232.
 Kupfererzlösen 221.
 Kupfererzvorkommen 212.
 Kupferextraction 224.
 Kupfergegenstände 280.
 Kupfergrubenwässer 223.
 Kupferhütten 214.
 Kupferkieslösen 224.
 Kupferlegierungen 274. 275.
 Kupferlegierung-Patina 280.
 Kupferleitfähigkeit 232.
 Kupferraffination 549.
 Kupferraffinierung 228.
 Kupferrubinglas 436.
 Kupferschiefer *78.
 Kupfersteinbessemern 216.
 Kupfersulfat *379.
 Kupfersulfat-Dissociation 228.
 Kupferverluste 214.
 Kupferzerstäubung 227.
 Kupfersinnlegierungen 282.
 Ladevorrichtung 36.
 Leitkörper 107.
 Leitungswasser 398.
 Leuchtgas, flüssiges *59.
 Leuchtgasdarstellung 36.
 Leuchtgaserzeugung *37.
 Leuchtsalze 95.
 Lichtbogen 547.
 Löschvorrichtung 97.
 Luftgasapparat 63.
 Luftgaserzeugungsanlage 62.
 Luftverunreinigung 547.
 Lutidine 34.

- Maassanalyse 533. 548.
Magnesium 273.
Magnesiumsuperoxyd 377.
Magnetit-Bogenlampe 108.
Magnetkies 289.
Majolika 449.
Manganbaryum 200.
Manganbestimmung 124.
Manganbromsen 282.
Manganerze-Verwendung 172.
Mangan-Schwefel 196.
Manganstahl 201.
Mangan titan 275.
Manganverbindung 378.
Mansfelder Kupferschiefer 232.
Marmorpoliren 491.
Martinöfen 177. 186.
Martinschlacken 178.
Martinverfahren, saures 188.
Massengalvanisirung 277.
Meersalinen 316.
Meerwasserverdunstung 316.
Melasseschlempe 367.
Mennigöfen 385.
Mesabierze 141.
Messgeräte 521.
Messingabfälle 230.
Metalleentgasen 191.
Metallgegenstände 281.
Metallgeschichte 548.
Metallglühfäden 104. *105.
Metallhüttenkunde 548.
Metallniederschläge 277.
Metallographie 546.
Metallrhodansalze 344.
Metallvergoldung 284.
Metallverzierungen 281.
Minerale 545.
Mineralkohlen 546. 547.
Mineralphosphate *365.
Mischerze 251.
Mischgaserzeugung 79.
Molybdänbestimmung 125.
Molybdängelb 450.
Molybdänmetall 205.
Molybdänstahl 125. 205.
Mörtelmasse 479.
- Naphta 546.
Naphtafettsäuren 30.
Naphtaindustrie 567.
Naphtalinwäscher 51.
Naphtaproduction 25.
Natriumaluminatlauge 391.
Natriumherstellung 267.
Natriumhydrosulfit 392. 393.
Natriumnitritanalyse 342.
Natriumoxyd 319.
Natriumperchlorat i. Chilialpeter 342.
Natriumsulfat 327.
Natriumsuperoxyd 319.
Natronwasserglas 392.
Natureis 513.
Naturwissenschaften 547.
Nernstlampen 111. 115.
Neusilber 211.
Nickelcarbonyl *207.
Nickelerzvorkommen 211.
Nickelgewinnung 154. 211.
Nickelherstellung d. Elektrizität 154.
Nickelmetall 206.
Nickelprobe 211.
Nickelstahl 201. 205.
Nickelstein 208.
Nickelsteinverarbeitung 211.
Niederschlagsgewicht *278.
Nitrate 341.
Nitratstickstoffbestimmung 342.
Nitritschleudermaschine *345.
Nitritdarstellung 384.
Nitrite 341.
Nitrocellulose 539.
Nitrocellulosestabilität 358.
Nitrocellulosezersetzung 357.
Nitroglycerinpräparate 352.
Nitroglycerinsprengstoffe 362.
Normalkalk 487.
Normalsand 460.
- Oderwasser 399.
Oelansfuhr 590.
Oesterreichs Statist. 579. 597.
Opalescentglas 486.
Orangemennige 386.
Osmiumfäden 106.
Osmiumglühfäden 105.
Osmiumtetroxyd 106.
Ozonherstellung *395.
- Palladium 268.
Paraffine 29.
Paraffinkerzen 34.
Percussionszündmittel 345.
Persulfate 394.
Petroleumdestilliren 29.
Petroleumfelder 569.
Petroleumglühlichtbrenner 97.
Petroleumheizöfen 88.
Petroleumkohlenwasserstoffe 32.
Petrolpech 493.
Phosphorsäurebestimmung 367.
Phosphorsäurelöslichmachen 366.
Pikoline 34.
Pinkglasuren 449.

- Platincontactmasse 289.
 Plattiren *276.
 Portlandcement 453. 548.
 Pordlandcement, gewaschen 468.
 Portlandcement u. Hochofenschlacke 474.
 Portlandcementbindeseit 460.
 Portlandcementchemie 468.
 Portlandcementdefinition 460.
 Portlandcementmineralbildung 469.
 Portlandcementmörtel 463.
 Portlandcementunterscheidung 476.
 Portlandcementvolumbeständigkeit 460.
 Porzellanausfuhr 595.
 Porzellanscharfffeuer 450.
 Potaschedarstellung 303.
 Presslufterzeugung 99.
 Probenehmen 212.
 Puzzolane 463.
 Pyritschmelzen 219. 220. 221.
 Pyritschmelzprocess 219.
 Pyrometer 514.

 Quarzreaction 485.
 Quecksilberanoden 322.
 Quecksilberbogenlampe *112. 113.
 Quecksilberdampflampe *114.
 Quecksilbererze 272.
 Quecksilberkathoden 328.
 Quecksilberlampe 111.

 Rauchgasentschwefelung 87.
 Reactionsthürme 516.
 Refrigeratordämpfe 513.
 Regenerativ-Koksofen 17.
 Regenerativöfen *85. *175.
 Reinigerkasten 41.
 Reinigungsmassen 52.
 Retortenlademaschine 36.
 Retortenöfen 26.
 Rhodanate *390.
 Ringofen 442.
 Ringofenbrennen 443.
 Röhrenwinderhitzer 135.
 Röstgase 289.
 Röstofenbatterie *243.
 Rohbenzin 26.
 Roheisen 547.
 Roheisenfrischen *157.
 Roheisengase 125.
 Roheisenmenge *136.
 Roheisenproduction 570.
 Roheisenstatistik 573.
 Robgraphit 492.
 Rohkupfer 215.
 Rohmetallgiessen 170.

 Rohpetroleum 32.
 Rohpetroleumstat. 561.
 Rostschutzmittel 363.
 Rotationskörper *510.
 Roth, venetianisches 386.
 Rührgebläse *516.

 Sackkalk 478.
 Sättigungsapparat *300.
 Säuregase 585.
 Salinenbetrieb 312.
 Salinenconvention 311.
 Salpeter Chiles 584.
 Salpetersäure a. Luft *340.
 Salpetersäuredarstellung 337.
 Salpetersäure, rauchende 342.
 Salpetersäurereinigung 338.
 Salze, halogensaure 333.
 Salzlösevorrichtung *504.
 Salzlösungen 311.
 Salzproduction 584.
 Salzstatist. 582.
 Salztrockner *505.
 Sandcement 461.
 Sandfilter 415. 502.
 Sandstein 489.
 Sauerstoffbehälter 533.
 Sauerstoffherstellung 396.
 Sauerstoffzündungen 548.
 Sauggasanlagen 79.
 Sauggaserzeuger 75. *76.
 Sauggasgeneratoren 75. 80.
 Sauggaskraftanlagen 81.
 Schachtöfen *169. 453. 498.
 Schachtofen, elektrischer *155.
 Schamotte 446.
 Schamotteretorte 515.
 Schiessbaumwolle 347.
 Schiesswolle 359.
 Schlacke, krystallisirte 214.
 Schlackencement 474.
 Schlackencementindustrie 474.
 Schlackenentfernen 176.
 Schlackenmischfrage 460.
 Schlackensteine 232.
 Schlammverfahren 286.
 Schlagprobe *356.
 Schlagwetterzündung 363.
 Schlammcentrifuge 504.
 Schleifmittel 491.
 Schleudermaschine 503.
 Schmauchkanäle 442.
 Schmauchverfahren 443.
 Schmelzbarkeit 452.
 Schmelzöfen *168. 515.
 Schutzmittel 491.
 Schwarzpulver *342.

Schweden, Stat. 580.
 Schweißereiabwasser 34.
 Schwefelabscheidung 273.
 Schwefeläther 539.
 Schwefelausfuhr 585.
 Schwefelbäder 392.
 Schwefelbestimmung 13.
 Schwefeldioxyd - Verdampfungswärme 289.
 Schwefelerzerösten *212.
 Schwefel im Eisen 122.
 Schwefelkohlenstoff 287.
 Schwefelkohlenstoffdarstellung *287.
 Schwefelkohlenstoffentfernen 52.
 Schwefelkohlenstoffentzündung 289.
 Schwefelsäure 289. 290.
 Schwefelsäureanhydrid 290.
 Schwefelsäurearsen 298.
 Schwefelsäurebestimmung 298.
 Schwefelsäureconcentration 297.
 Schwefelsäuredarstellung 292.
 Schwefelsäurefabrik-Abgase 297.
 Schwefelsäurefabrikation 295.
 Schwefeltellurgolderze 237.
 Schwefeltrioxyd 293.
 Schwefelwasserstoff 290.
 Schwefelzink 376.
 Schwefligsäureeinathmung 289.
 Schwefligsäure, flüssig 533.
 Schweißofen 196.
 Schwermetall-Hydroxyde *375.
 Sella-Beleuchtung *98.
 Selbstentzündung 13.
 Selbstreinigung d. Flüsse 427.
 Sicherheitszündhölzer 119.
 Sicherheitszündkapsel 368.
 Silberbäder 285.
 Silbererze 248.
 Silberschliff 278.
 Silicacement 462.
 Siliciumbestimmung 123.
 Siliciumeisen 203.
 Siloverfahren 485.
 Soda, natürl. 587.
 Sodaausfuhr 593.
 Sodafabrikation 549.
 Sonnenenergie 540.
 Sorel cement 477.
 Spanien, Stat. 580.
 Sparlampen 110.
 Spiegel 544.
 Spiritusgas *83.
 Spiritusglühlichtbrenner *95. *96.
 Sprengarbeiten 364.
 Sprenggelatine 350.
 Sprengölgefrieren 349.
 Sprengsalpeter 540.

Sprengstoffausfuhr 593.
 Sprengstoffe 546.
 Sprengstoffherstellung 343. 344.
 Sprengstoff-Industrie 350.
 Sprengstoff-Mischmaschinen 347.
 Sprengstoffzünder 363.
 Sprengtechnik 349.
 Sprengwirkung *356.
 Stahlanlassen 195.
 Stahlblöcke 171.
 Stahlerzeugung *92. 159. *174.
 Stahlformguss 172.
 Stahlguss 198.
 Stahlgussblöcke 171.
 Stahlgussgegenstände 171.
 Stahlhärten 198.
 Stahlherstellung 162.
 Stahlkohlung 194.
 Stahl, Manganeeinfluss 196.
 Stahlplatten 195.
 Stahlschmelzprocess 179.
 Stahl, Schwefeleinfluss 196.
 Stahluntersuchung 12.
 Stahlwerkstücke 195.
 Stahlzähemachen 195.
 Statistik 550.
 Staubkohle-Verfeuern 87.
 Stearinpech 493.
 Steine, feuerfeste 137.
 Steingutglasuren 448.
 Steinkohledestilliren 53.
 Steinkohlen 550.
 Steinkohlenbecken 12.
 Steinkohlenbriketts 16.
 Steinkohlen Japans 13.
 Steinkohlenpechuntersuchung 16.
 Steinkohlenrevier 11.
 Steinkohlenwerk 12.
 Steinkohle-Stickstoff 543.
 Steinsalz 311.
 Steinsalzbrikettiren 311.
 Stickoxyd 338.
 Stickoxydul-Explosionsgefahr 538.
 Stickoxydul, flüssig 533.
 Stickstoffdüngemittel 368.
 Stickstoffoxydation 341.
 Stickstoffverwerthung 341.
 Strahlungsöfen *253. 369.
 Streckgrenze 195.
 Stromkosten 117.
 Strontianrückstände 389.
 Strontiumcarbonat 389.
 Tafelglasversilbern *432.
 Taillings 248.
 Tangentialsystem 295.
 Tantalcarbid 104.

Tantalmetall 269.
 Tantalmetalllicht 104.
 Tantalreinigen 269.
 Tauchcarbidbehälter 89.
 Technologie 549.
 Tellur in Messing 283.
 Temperaturmessen 514.
 Temperofen *194.
 Temperprocess 196.
 Theerausscheiden 41.
 Theerölheizung 87.
 Thermitpulver 355.
 Thermometer 514.
 Thermophore *496.
 Thomashüttenlaboratorien 549.
 Thomasmehl 367.
 Thomasschlacke 367.
 Thonbindevermögen 439.
 Thonerdehydrat 391.
 Thonerdesilicat 452.
 Thonfaulen 441.
 Thonquarz 446.
 Thonuntersuchung 450.
 Thonverhalten 445.
 Thonwaaren 438. 441.
 Tiegelerhitzung 498.
 Tiegelöfen 282.
 Tiegelstahl 192.
 Titan 271.
 Titanentgasen 275.
 Titanoxydulnatriumsulfat 381.
 Titansäureabscheidung 380.
 Titansesquichlorid 382.
 Torfbriketts 5. 9.
 Torfentgasung 8.
 Torfentwässerung 5.
 Torfgas 81.
 Torfgewinnung 546.
 Torfkohle 8.
 Torfkoks *7.
 Torfmeiler 6. 9.
 Torfpressen 5.
 Torftrocknung 5.
 Torfvergasung 8.
 Torfverkohlung 6.
 Torfverkokungsöfen 6.
 Tricalciumsilicat 467.
 Trinkwasserreinigung 545.

 Ueberjodsäure 337.
 Ueberzüge, säurefeste 442.
 Ultramarinconstitution 388.
 Ultramaringase 388.
 Ultramarinherstellung *386.
 Unfallverhütung 538.
 Untersuchungsmethoden 544. 547.

Vacuumapparat 507.
 Vacuumquecksilberlampen *109.
 Vacuumverdampfapparat 507.
 Vanadin 270.
 Vanadineisen 271.
 Vanadinstahl 205.
 Vanadiumsalze 392.
 Verbrennungsluftkühlen 176.
 Verdampfapparat *506.
 Verdampfeinrichtung *506.
 Verdampfen 546.
 Verdampfer *507.
 Vergasungskammer *38.
 Vergasungsöfen 20.
 Vergoldung 286.
 Verkokungsfähigkeit 11.
 Verkupferung 278. 286.
 Vermessingen 286.
 Vernickelung 286.
 Verpackungskorb *518.
 Verschlussdeckel *515.
 Versinken *276.
 Verzinkung, elektrolytische 279.
 Verzinnen 276.
 Vitriolöl 539.

Wägebuch 544.
 Wärmeregler 496.
 Wärmeschutzmittel 491.
 Wärmesparer 40.
 Wärmofen 196.
 Wasser 398.
 Wasserbeurtheilung 400. 401.
 Wasserelektrolyse *396.
 Wasserenteisung 545.
 Wassergasanlage 71.
 Wassergasantocarburing 53.
 Wassergas, benzolcarburiert 59.
 Wassergaseinführung 54.
 Wassergaserzeugung 65. 67.
 Wassergasherstellung *67.
 Wassergas-Leuchtgas 57.
 Wassergasverfahren 71.
 Wasserleitungsröhren 402.
 Wasserleitungswasser 402.
 Wasserreinigung 409.
 Wasserreinigungsapparat *412.
 Wassersterilisation 410.
 Wasserstoffglühlicht 100.
 Wasserstoffsuperoxyd 395.
 Wasseruntersuchung 402.
 Wasserversorgung 400.
 Weichlöthmasse 276.
 Weissblechabfälle 265. 272.
 Weisskalk 478.
 Winderhitzer 135.
 Windform 136.

- Windfrischen *156.
Wissenschaften 545.
Wolframbestimmung 123.
Wolframblei 275.
Wolframgewinnung 209.
Wolframglühkörper 106.
Wollpech 498.
- Ziegelausblühungen 445.
Ziegelsteine 442.
Zimmerheizung 88.
Zinderfabrikation 557.
Zinkausbeuten 246.
Zinkausfuhr 595.
Zinkblendereinigen 249.
Zinkblendetrennung 256.
Zinkblendeverhüttung 256.
Zinkchlorid 384.
Zinkdarstellung 546.
Zinkdestillation 258.
Zinkerzelektrolysiren 258.
Zinkerverhüttung *254.
Zink, galvanisch 276.
Zinkgewinnung 251. *259.
Zinklaugenreinigung 377.
Zink-Magnesiumlegierungen 282.
Zink-Metallurgie 256.
Zinkniederschläge 240.
Zinkoxyd 249.
Zinkoxydhydratschlamm 207.
Zinkreduction 259.
Zink, silberhaltiges 262.
Zink-Silicium 262.
Zinkstaub 262.
Zinksulfid 386.
Zinksuperoxyd 377.
Zinkweiss 386.
Zinnbestimmung 272.
Zinnbleilegirungen 283.
Zinnerzeanalyse 272.
Zinnerze 272.
Zinnengewinnung 272.
Zinnlegirung 276.
Zinnprobe 272.
Zinntrennung 283.
Zinnverhalten 273.
Zinnwiedergewinnung 265.
Zirkonglühkörper 105.
Zirkoniummetall *268.
Zuckerarten 547.
Zuckerfabrikabwässer 420.
Zündhölzer 119.
Zündmasse 119.
Zündmittel 119.
Zündmittelwesen 350.
Zündpillen 92.
Zugumkehrung 85.

Verzeichniss der Deutschen Reichspatente.

D. R. P.	Seite	D. R. P.	Seite	D. R. P.	Seite
136 322	15	144 819	15	146 362	506
137 569	106	144 942	82	146 376	74
138 303	15	144 948	15	146 407	96
139 623	16	145 059	415	146 449	14
139 625	5	145 087	78	146 450	14
139 715	273	145 088	62	146 452	97
140 226	64	145 089	41	146 555	107
140 393	15	145 240	90	146 608	279
140 546	30	145 241	90	146 615	363
140 927	30	145 348	97	146 649	518
141 060	365	145 371	416	146 659	89
141 066	83	145 456	105	146 660	79
141 420	39	145 457	105	146 669	234
142 251	6	145 571	96	146 722	171
142 342	62	145 578	97	146 748	97
142 567	36	145 580	92	146 772	40
142 568	62	145 581	92	146 773	193
142 654	79	145 625	372	146 811	276
142 854	96	145 629	433	146 839	416
142 941	99	145 792	511	146 846	503
143 078	29	145 800	76	146 886	64
143 238	15	145 803	97	146 903	507
143 353	62	145 811	108	146 906	140
143 566	65	145 917	75	146 912	107
143 633	64	145 920	171	146 931	276
143 822	5	145 943	196	146 944	415
144 003	41	146 095	92	146 945	324
144 004	44	146 101	502	146 960	275
144 005	41	146 117	73	146 977	36
144 058	64	146 120	83	146 985	264
144 210	45	146 124	433	146 997	409
144 287	511	146 160	15	147 035	107
144 371	83	146 169	94	147 037	171
144 372	65	146 194	97	147 038	171
144 526	96	146 203	176	147 059	496
144 578	36	146 215	322	147 061	75
144 579	38	146 222	496	147 075	97
144 580	74	146 230	90	147 077	97
144 629	17	146 240	479	147 082	502
144 630	15	146 269	431	147 093	175
144 804	96	146 332	196	147 096	94

D. R. P.	Seite	D. R. P.	Seite	D. R. P.	Seite
147 099	518	147 974	20	148 793	108
147 143	90	147 987	454	148 854	74
147 159	97	147 992	43	148 887	88
147 191	98	148 044	323	148 888	90
147 192	98	148 047	502	148 891	168
147 200	63	148 052	64	148 892	431
147 201	64	148 070	135	148 893	433
147 227	502	148 071	136	148 894	272
147 233	106	148 124	44	148 920	97
147 274	98	148 129	369	148 929	274
147 282	87	148 156	20	148 936	490
147 303	490	148 176	96	148 949	434
147 311	200	148 177	91	148 951	191
147 312	132	148 191	32	149 026	339
147 313	192	148 193	410	149 034	495
147 316	106	148 196	289	149 035	496
147 319	90	148 199	89	149 057	94
147 326	152	148 203	344	149 086	517
147 340	279	148 204	507	149 087	96
147 348	411	148 205	516	149 088	99
147 363	63	148 227	15	149 092	94
147 364	63	148 228	15	149 095	515
147 365	43	148 253	157	149 135	489
147 366	431	148 257	107	149 147	90
147 367	431	148 275	6	149 160	154
147 378	279	148 282	78	149 161	249
147 387	97	148 344	63	149 184	491
147 393	87	148 388	503	149 191	502
147 414	15	148 404	409	149 203	386
147 462	97	148 405	93	149 218	107
147 498	347	148 407	180	149 281	363
147 500	410	148 426	74	149 282	97
147 531	140	148 439	253	149 283	96
147 533	276	148 450	503	149 340	478
147 537	40	148 457	495	149 375	480
147 539	311	148 471	363	149 383	515
147 562	432	148 497	97	149 411	83
147 582	155	148 498	97	149 432	490
147 583	433	148 499	97	149 433	507
147 652	410	148 536	190	149 440	275
147 688	501	148 541	497	149 463	87
147 724	108	148 543	431	149 494	453
147 734	20	148 584	75	149 507	89
147 735	367	148 591	276	149 509	430
147 751	416	148 621	92	149 510	432
147 752	416	148 627	262	149 514	226
147 761	93	148 648	83	149 535	94
147 777	508	148 652	431	149 537	96
147 805	302	148 706	156	149 551	418
147 838	97	148 724	433	149 552	275
147 854	36	148 734	281	149 556	209
147 856	97	148 753	66	149 557	376
147 933	319	148 758	490	149 558	267
147 937	278	148 761	513	149 559	207
147 942	504	148 762	513	149 566	280
147 966	416	148 784	319	149 571	5

D. R. P.	Seite	D. R. P.	Seite	D. R. P.	Seite
149 574	98	150 444	265	151 170	91
149 592	92	150 445	208	151 199	195
149 601	100	150 446	229	151 227	491
149 602	318	150 462	363	151 228	472
149 615	430	150 494	93	151 241	264
149 633	97	150 502	89	151 252	489
149 657	20	150 503	89	151 265	281
149 659	135	150 504	63	151 280	88
149 677	291	150 525	98	151 293	91
149 684	104	150 529	94	151 294	97
149 685	104	150 542	17	151 299	142
149 687	74	150 543	389	151 301	374
149 718	108	150 557	271	151 302	84
149 723	412	150 563	277	151 329	505
149 726	504	150 594	63	151 331	92
149 803	390	150 622	169	151 336	276
149 806	96	150 628	442	151 343	95
149 826	392	150 640	234	151 363	226
149 850	441	150 656	489	151 377	489
149 854	39	150 663	107	151 404	478
149 867	505	150 664	87	151 415	26
149 875	42	150 665	91	151 431	518
149 890	363	150 687	108	151 442	512
149 894	194	150 700	430	151 444	513
149 897	109	150 711	32	151 449	89
149 900	36	150 712	32	151 451	170
149 932	15	150 715	97	151 462	488
149 957	96	150 742	87	151 514	373
149 959	6	150 762	64	151 536	96
150 045	87	150 766	64	151 537	94
150 063	97	150 769	474	151 566	518
150 064	94	150 775	195	151 570	43
150 065	92	150 804	90	151 588	474
150 066	98	150 826	287	151 589	477
150 069	5	150 841	277	151 592	99
150 076	214	150 868	477	151 594	26
150 095	109	150 875	97	151 628	431
150 113	343	150 878	373	151 640	94
150 116	11	150 938	514	151 643	503
150 117	17	150 960	431	151 658	222
150 158	503	150 979	94	151 672	441
150 173	168	150 980	287	151 673	409
150 224	97	151 021	245	151 715	194
150 226	332	151 022	249	151 716	506
150 227	298	151 033	119	151 722	503
150 228	298	151 047	171	151 723	516
150 262	501	151 079	412	151 770	249
150 266	62	151 088	43	151 791	98
150 310	417	151 121	97	151 799	36
150 311	92	151 122	95	151 800	36
150 315	514	151 129	377	151 809	453
150 319	346	151 131	311	151 810	453
150 321	17	151 132	379	151 811	514
150 362	418	151 136	7	151 817	66
150 388	434	151 145	194	151 819	89
150 442	432	151 168	490	151 820	45

D. R. P.	Seite	D. R. P.	Seite	D. R. P.	Seite
151 858	442	152 599	97	153 369	98
151 863	246	152 631	77	153 383	431
151 873	100	152 635	431	153 412	442
151 880	30	152 648	454	153 422	27
151 908	92	152 690	76	153 448	91
151 945	480	152 707	97	153 451	196
151 946	489	152 712	196	153 460	87
151 947	477	152 724	277	153 475	504
151 948	478	152 733	100	153 503	489
151 949	478	152 734	97	153 507	11
151 950	489	152 735	100	153 508	510
151 953	97	152 758	491	153 572	99
151 955	209	152 781	90	153 573	97
151 964	206	152 783	136	153 603	99
151 980	300	152 784	264	153 605	97
151 988	252	152 805	340	153 616	42
152 005	63	152 806	76	153 619	270
152 010	491	152 818	498	153 637	442
152 017	503	152 826	278	153 641	289
152 018	378	152 840	67	153 645	41
152 028	74	152 848	104	153 703	32
152 072	87	152 854	97	153 731	267
152 134	97	152 855	97	153 738	498
152 135	97	152 870	104	153 771	89
152 142	37	152 917	76	153 789	96
152 173	395	152 989	265	153 813	491
152 190	490	152 990	491	153 814	43
152 194	389	152 994	17	153 820	215
152 206	76	153 035	503	153 826	104
152 221	100	153 036	320	153 840	68
152 226	17	153 042	376	153 859	333
152 227	375	153 044	64	153 878	16
152 232	65	153 046	429	153 931	138
152 233	65	153 056	474	153 946	246
152 234	63	153 083	415	153 955	492
152 235	44	153 085	108	154 004	196
152 241	265	153 100	498	154 021	453
152 257	380	153 101	40	154 026	147
152 260	368	153 166	39	154 028	43
152 273	97	153 188	119	154 083	415
152 276	195	153 189	15	154 084	290
152 306	36	153 201	77	154 114	5
152 314	66	153 216	442	154 124	347
152 335	97	153 261	67	154 165	97
152 345	36	153 263	64	154 200	100
152 374	41	153 295	497	154 205	281
152 398	513	153 304	212	154 235	221
152 437	430	153 308	280	154 262	106
152 459	490	153 327	106	154 263	109
152 470	478	153 328	105	154 264	85
152 472	15	153 329	106	154 299	105
152 486	62	153 330	418	154 320	89
152 501	491	153 331	419	154 333	513
152 542	454	153 347	97	154 335	168
152 570	453	153 352	104	154 351	504
152 586	280	153 368	98	154 352	504

D. R. P.	Seite	D. R. P.	Seite	D. R. P.	Seite
154 359	75	154 609	433	155 573	67
154 363	36	154 644	96	155 625	517
154 397	479	154 645	97	155 729	504
154 412	105	154 653	500	155 730	504
154 415	434	154 661	414	155 750	251
154 419	234	154 691	268	155 805	394
154 433	453	154 693	215	155 889	453
154 472	76	154 694	243	155 908	274
154 480	96	154 695	251	156 037	169
154 485	264	154 745	91	156 038	515
154 488	19	154 750	490	156 067	429
154 489	16	154 759	75	156 087	159
154 492	279	154 764	135	156 153	135
154 497	507	154 765	192	156 192	441
154 498	390	154 792	409	156 196	324
154 502	170	154 877	66	156 197	324
154 516	492	154 887	170	156 207	441
154 518	246	154 888	431	156 225	345
154 526	18	154 975	490	156 279	430
154 527	105	154 976	477	156 335	388
154 536	253	155 006	338	156 342	249
154 540	18	155 007	302	156 354	379
154 541	503	155 047	85	156 437	512
154 542	382	155 051	429	156 441	363
154 552	507	155 065	251	156 531	395
154 578	138	155 095	337	156 615	190
154 579	135	155 106	374	156 884	43
154 580	138	155 202	505	156 979	342
154 581	136	155 245	504	157 043	292
154 582	135	155 246	516	157 044	293
154 583	138	155 267	174	157 122	320
154 584	132	155 397	518	157 171	396
154 585	136	155 433	266	157 287	299
154 586	192	155 461	382	157 354	303
154 587	176	155 513	442	157 383	490
154 588	180	155 548	269	157 403	397
154 589	201	155 561	417	157 474	396
154 590	195	155 563	245	157 589	290
154 605	170				

JAHRES-BERICHT
ÜBER DIE LEISTUNGEN
DER
CHEMISCHEN TECHNOLOGIE

mit besonderer Berücksichtigung der
Elektrochemie und Gewerbestatistik

für das Jahr

1 9 0 4.

L. Jahrgang oder Neue Folge XXXV. Jahrgang.

Bearbeitet von

Dr. Ferdinand Fischer

Professor an der Universität in Göttingen.

(Jahrgang I bis XXV von R. v. Wagner.)

2. Abtheilung: Organischer Theil.

Mit 73 Abbildungen.

Leipzig

Verlag von Otto Wigand.

1905.

Alle Rechte vorbehalten.

Inhalt.

I. Gruppe.

Chemische Fabrikindustrie.

(Seite 5 bis 219.)

(* bedeutet mit Abbildungen.)

Alkoholpräparate und organische Säuren 5; Société Jay & Cp.: Verfahren zur Darstellung von Alkohol aus Acetylen 5; W. Marckwald: Amylalkohole aus Fuselöl 5; R. Locquin: Amylalkohol des Handels 6; A. Kailan: Gährungsamylalkohol 6; E. Thum: Vorrichtung zum selbstthätigen Berieseln von Essigbildnern *6; A. Wohl: Herstellung von Acetylchlorid 6; Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning: Darstellung von Aminen der Fettreihe auf elektrolytischem Wege 7; C. Dreher: Herstellung von Lösungen der Titansäure in Milchsäure 7; R. Mayer: Herstellung von Antimonlactaten 8; B. Moritz: Antimondoppellactate 9; E. Jordis: Salze des Antimons mit organischen Säuren 9; E. Müller und R. Löbe: Elektrolytische Darstellung von Bromoform 9; J. E. Teeple: Elektrolytische Herstellung von Jodoform aus Aceton 9; H. Bamberger: Bestimmung des Methylalkohols im Formaldehyd 10; Consortium für elektrochemische Industrie: Herstellung von Acetylentetrachlorid 10; Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp.: Darstellung von Cyanacetylcyanamid 10; Dieselben: Darstellung von 2-Alkyloxypyrimidinderivaten 11.

Cyanverbindungen 11; Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Rössler: Darstellung von Alkalicyanamid 11; Dieselbe: Darstellung von Cyanalkalien aus Alkalimetall 12; Ampère Electrochemical Comp.: Darstellung von Cyaniden *14; H. Ch. Woltereck: Darstellung von Cyanwasserstoff 15; H. Mehner: Darstellung von Cyanverbindungen aus Luftstickstoff, Kohle und Alkali oder Erdalkali *16; J. W. Swan und J. A. Kendall: Herstellung von Cyaniden *16; W. Feld: Gewinnung von Cyanwasserstoff aus Eisencyanverbindungen 17; Die Administration der Minen von Buchweiler: Gewinnung von Ferrocyanatrium 18; Grossmann's Cyanide Patents Syndicate: Herstellung von Blausäure bez. Cyaniden aus Ferrocyaniden 19 und 20; K. A. Hofmann, O. Heine und F. Höchtlen: Untersuchung der blauen Eisencyanverbindungen 20; R. Witzeck: Blaubestimmung in Rohcyan 21; W. Feld: Untersuchung von Rohcyan 22; G. E. Beilby: Die Lage der Cyanindustrie 22.

Aromatische Verbindungen 22; Schwarz & Cp.: Destillirapparat für Theer und ähnliche Flüssigkeiten *22; C. Weyl: Verfahren zur Destillation von Steinkohlentheer *23; E. Ray: Destillationsanlage für Theer u. dgl. 25; F. B. Ahrens und R. Gorkow: Steinkohlentheerbasen 25; A. St.: Darstellung von Benzol aus Erdöl in Russland 25; W. N. Ogloblin: Her-

stellung von Benzol aus russischer Naphta 25; Derselbe: Die Anilin-Toluidinöle aus russischer Naphta 26; C. Büchel: Die Toluyldiaminsulfosäuren 26; C. Schwalbe: Thiophenreaction 26; W. Löb und J. Schmitt: Untersuchung über den Einfluss des Kathodenmaterials für die Reduction des Nitrotoluols 27; W. Löb und R. W. Moore: Elektrolytische Reduction des Nitrobenzols 27; K. Elbs: Die stereochemische Hinderung bei elektrochemischen Reductionen 27; J. Tafel und G. Friedrichs: Die elektrolytische Reduction der Carbonsäuren 27; Chemische Fabrik Ladenburg: Das Verfahren zur Trennung der Phenole des Steinkohlentheers von den Neutralölen mit Hilfe von Kalk 28; Dieselbe: Trennung von m- und p Kresol unter Gewinnung des m-Kresols in Form seiner Sulfosäure 28; Dieselbe: Herstellung von m-Kresol aus Rohkresol 29; F. Sachs: Darstellung der p-Halogen-o-nitrobenzaldehyde 29; R. Darmstädter: Herstellung von p-Amidophenol durch elektrolytische Reduction von Nitrobenzol 30; Clayton Aniline Co.: Darstellung von p-Nitranilin 31; R. Sommer: Darstellung von aromatischen Dioxyaldehyden 31; Chemische Fabrik Griesheim-Elektron: Reindarstellung wasserunlöslicher Aldehyde der aromatischen Reihe 32; A. Einhorn: Darstellung acylierter Benzylaminderivate 32; Derselbe: Darstellung von Verbindungen der Amide einbasischer Säuren mit Formaldehyd 34; H. Weil: Darstellung von Salzen der Sulfaminsäuren des Benzols sowie seiner Homologen 34; Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning: Darstellung der m-Nitro-o-chlorbenzylsulfosäure 35; Dieselben: Darstellung von o-Amido-m-nitro-benzylsulfosäure und ihren durch Ersatz der Wasserstoffatome der Amidogruppe durch Alkyl- oder Arylreste abgeleiteten Derivate 36; R. Barge und L. Givaudan: Reinigung und Trennung von o- und p-Toluolsulfamid 37; Chemische Fabrik vorm. Sandoz: Darstellung von Sulfosäuren des Benzaldehyds aus Toluolsulfosäuren durch Oxydation mit Superoxyd und Schwefelsäure 37; Farbfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp.: Darstellung der m-Amido-o-oxybenzylsulfosäure 38; Dieselben: Darstellung von Amidooxybenzylalkoholen sowie deren Aethern und Estern 39; W. Lossen: Herstellung von o-Chlorphenol 41; Kalle & Cp.: Darstellung von Azinderivaten 42; Dieselben: Darstellung der Amidophenolsulfosäure 42; F. Darmstädter: Darstellung von p-Amidophenol und kernsubstituirten Derivaten desselben durch elektrolytische Reduction von Nitrobenzol 43; Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning: Herstellung der 2.6-Tetrazophenol-4-sulfosäure 43; Dieselben: Darstellung von Diphenylamindicarbonsäuren 44; Dieselben: Darstellung von Phenylamidoacetonitril bez. dessen Homologen 45; Dieselben: Phenylmethyramidochlorpyrazol 45; Dieselben: Darstellung von p-p'-Diamidoformyl(acetyl)Diphenylamin 46; D. Vorländer und E. Mumme: Darstellung von Acetylphenylglycin-o-carbonsäure 47; M. Lilienfeld: Darstellung von Nitro- und Amidokohlenwasserstoffen 48; A. Verley: Darstellung von p-Allylphenolalkyläthern 48; Actiengesellschaft für Anilinfabrikation: Darstellung von Phenyläther-o-carbonsäure 49; Dieselbe: Darstellung von Indophenolen aus p-Amidophenol, p-Amido-o-kresol, p-Amido-m-kresol oder p-Amido-o-chlorphenol einerseits und Phenol, m kresol oder o-Kresol andererseits 50; Badische Anilin- und Sodafabrik: Darstellung von ω -Sulfomethylverbindungen aromatischer Amine 51; Dieselbe: Darstellung von Säurenitrilen 52; Dieselbe: Ueberführung von Anthranilodiessigsäure in die Phenylglycin-o-carbonsäure bez. Anthranilsäure 53; Dieselbe: Darstellung von ω -Sulfomethylantranilsäure 53; Dieselbe: Herstellung von Acetylphenylglycin-o-carbonsäure 54; Dieselbe: Darstellung von p-Amidoacetylphenylglycin aus Acetylphenylglycin 54; Anilinfarben- und Extractfabriken vorm. J. R. Geigy: Darstellung von Monomethyldiamidodiarylmethan- ω -sulfosäuren 55; E. Knövenagel: Gewinnung von Salzen n-dialkylierter Amidomethansulfosäuren 57; Société chimique des usines du Rhône: Löslichmachen von o-Nitrophenylmilch-

säureketon 58; Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning: Darstellung der Glykolsäureanilid-o-carbonsäure 58; Dieselben: Darstellung der Chlor-1.8-dioxynaphtalin-3.6-disulfosäure 59; Dieselben: Elektrolytische Oxydation organischer Substanzen 59; Dieselben: Darstellung von 1.5-bez. 1.8-Amidooxyanthrachinon 60; Dieselben: Darstellung von Polyoxyanthrachinonchinolinen 61; Dieselben: Herstellung von 4-Nitroalizarin-2-alkyläthern 61; Dieselben: Darstellung von Anthrachrysondialkyläthern 62; Dieselben: Darstellung von 1.4-Diamidoanthrachinon bez. 1.4.5.8-Tetraamidoanthrachinon 63; Badische Anilin- und Soda-fabrik: Darstellung von Dichlor- bez. Dibromfluoran 64; Dieselbe: Darstellung von 1.8-Chlornaphtylamin und dessen Sulfosäuren 65; Dieselbe: Abspaltung der an den Stickstoff gebundenen Nitrogruppe(n) aus Nitraminen der Anthrachinonreihe 66; Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp.: Herstellung von Anthrachinon- α -monosulfosäure 67; Dieselben: Darstellung stickstoffhaltiger Anthrachinonderivate 69; Dieselben: Darstellung von Paraamidoanthrachinon und von Paraalkylamidooxyanthrachinonen 70; Dieselben: Darstellung von am Stickstoff methylierten Amidoanthrachinonen 70; Dieselben: Herstellung von Nitroderivaten der Anthracenreihe 71; Dieselben: Herstellung von Oxyanthrachinonmethyläthern 74; Wedekind & Cp.: Herstellung von Chlorderivaten der nicht färbenden β -Oxyanthrachinone 74; Basler chemische Fabrik: Darstellung von Monoamido- und Monoxyanthrachinon und von Halogenderivaten derselben 75; C. und H. Dreyfus: Darstellung eines α -Naphtalids des α -Naphtisatins und eines β -Naphtalids des β -Naphtisatins 76; R. Lesser: Herstellung von Nitroderivaten aromatischer Amine 79; F. Gaess: Darstellung von 1.4-Monoformylamidonaphtol 79; R. Gnehm: Amido- und Amidooxydiphenylamine 79; A. Jaquered und E. Wassmer: Bestimmung der Siedepunkte organischer Verbindungen 80; H. Bucherer und A. Stohmann: Arylsubstituierte β -Naphtylamine 80; H. Wichelhaus: Die Einführung der Alkalischmelze von Sulfosäuren in die Technik 80; W. Hallerbach: Anthracenanalysen 80.

Neue Arzneimittel 81; Hoffmann-La Roche & Cp.: Darstellung des Chloralacetonechloroforms 81; Parke, Davis & Cp.: Herstellung von Acetylwasserstoffsuperoxyd 81; M. Busch: Darstellung einer starren, pulverisierbaren, wasserlöslichen Verbindung von Dextrin und Formaldehyd 82; Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp.: Darstellung von Methylencitronensäure 82; Dieselben: Darstellung von Trichlorisopropylalkohol 83; Dieselben: Darstellung von Monoformyl-1.3-Dimethyl-4.5-Diamido-2.6-Dioxypyrimidin 83; Dieselben: Darstellung von Thiopyrimidinderivaten 84; C. Gentsch: Darstellung krystallisierter Doppelverbindungen von Phenolalkalisalzen mit Phenolen 84; F. Knesch: Herstellung von o-Dioxyverbindungen mehrkerniger Kohlenwasserstoffe aus den entsprechenden o-Chinonen 86; E. Ritsert: Darstellung von Verbindungen aromatischer Amidocarbonsäureester mit Phenoläthersulfosäuren 87; Derselbe: Darstellung wasserlöslicher, anästhesierend wirkender Verbindungen aromatischer Amidocarbonsäureester 87; E. Ritsert und W. Epstein: Darstellung von Alkylestern der 3.4-Diaminobenzoessäure 88; Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning: Darstellung einer Verbindung von Butylchloralhydrat mit 4-Dimethylamido-1-phenyl-2.3-Dimethyl-5-pyrazolon 89; Dieselben: Darstellung von Alkylaminoacetobrenzcatechin 90; Dieselben: Darstellung von Aminoalkoholen 91; Actiengesellschaft für Anilinfabrikation: Herstellung der Glykolsäuren des Pyrogallols sowie seiner Alkyläther 92; Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering): Darstellung von Methylhippursäure 94; Dieselbe: Darstellung von Acidylderivaten der Rufigallussäurealkyläther 94; E. Merck: Darstellung von Cyandialkylacetylharnstoffen aus Dialkylcyanessigestern und Harnstoff oder Harnstoffderivaten 95; Derselbe: Dialkyliminobarbitursäuren 96; Derselbe:

Darstellung der Barbitursäure und ihrer Homologen 97; Derselbe: Darstellung eines ungiftigen Saponins 98; L. Weil: Gewinnung von Saponin aus Rosskastanien 98; Boehringer & Söhne: Darstellung von Xanthinderivaten 99; Dieselben: Darstellung von 8-Xanthincarbonsäuren 100; Dieselben: Darstellung von 3'.8-Dichlorcaffein 101; Dieselben: Darstellung von 8-Aminotheophyllin und dessen Alkyl- oder Arylderivaten 101; Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Cp.: Herstellung von Oxyhydrochinin 103; E. Sohn: Herstellung einer leicht löslichen, Chinin und Pilocarpin enthaltenden Verbindung 104; Chininfabrik Braunschweig, Buchler & Cp.: Darstellung von Estern der Alkamine 104; C. Vilmar: Herstellung von Monobenzoylarbutin 105; R. Wackernagel und R. Wolfenstein: Die Constitution des Sparteins 105; L. Knorr: Zur Kenntniss des Morphins 106; R. Pschorr: Die Ueberführung des Papaverins in eine von Phenanthren sich ableitende Isochinolinbase 106; J. Gadamer: Ekgonin 106; E. Fischer und J. v. Mering: Veronal 106; B. Molle und H. Kleist: Veronal 106; Pfeiffer: Veronal 106; H. Stroux: Neuronal 106; S. Gärtner und G. Fuchs: Die wirksamen Bestandtheile der Schlafmittel 106; A. Stephan: Darstellung einer Santalolformaldehydverbindung 106; Kalle & Cp.: Darstellung eines Destillates aus Baldrianwurzel und Pfefferminzblättern 107; Dieselben: Darstellung reiner halogenwasserstoffsaurer Peptonsalze 107; Dieselben: Darstellung v. Formaldehyd-Wismuth-Eiweissverbindungen 108; F. G. Sauer: Herstellung eines concentrirten Eisenalbuminates 108; Actiengesellschaft für Anilinfabrikation: Darstellung nahezu geschmackloser organischer Jodpräparate 108; J. D. Riedel: Darstellung eines jodhaltigen Präparates aus Lecithin 109; Actiengesellschaft für Anilinfabrikation: Herstellung von Bromlecithin 110; H. Winternitz: Darstellung trockener, pulverförmiger Jod- und Bromöle 110; E. Ritsert: Herstellung wässriger Lösungen aromatischer Amidocarbonsäureester 110; Chemische Werke Hansa: Herstellung von Lösungen sonst unlöslicher oder schwer löslicher Antiseptika 110; R. Emmerich: Gewinnung von aus Bakterienflüssigkeitsculturen bereiteten bakterientödtenden Stoffen aus ihren Lösungen in festem, haltbarem Zustande 110; Kalle & Cp.: Herstellung eines Heilserums 111; Ichthyol-Gesellschaft: Verfahren Heilsera herzustellen mittels Pflanzenpollenkörner 111; Sachse & Cp.: Darstellung des die Blutgerinnung aufhebenden Bestandtheiles des Blutegels 111; A. Kurtek: Sera für den Nachweis bestimmter Blutarten herzustellen 111; Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning: Verfahren zur Gewinnung von zur Erzeugung von Antikörpern verwendbaren Materialien 111.

Aetherische Oele und Riechstoffe 112; Heine & Cp.: Gewinnung eines Terpenalkohols $C_{10}H_{18}O$ 112; Dieselben: Herstellung künstlicher Blumengerüche 113; Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning: Darstellung von Trimethylcyclohexenoncarbonsäureester 114; Dieselben: Darstellung von Oxycyclohexancarbonsäuren und Oxycyclohexancarbinolen 114; Dieselben: Herstellung von Cyclohexencarbonsäuren und deren Estern 117; Schimmel & Cp.: Darstellung von künstlichem Ylang-Ylangöl 118; Dieselben: Darstellung von künstlichem Cassieblüthenöl 118; E. Knövenagel: Darstellung eines Riechstoffes 119; Derselbe: Darstellung von Condensationsproducten aus aliphatischen Aldehyden 120; Farbfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp.: Darstellung von Alkyläthern eines aromatischen Alkohols 120; Dieselben: Darstellung von Pseudojonon 122; Dieselben: Darstellung der α -Alkyl- oder Arylgeraniole 122; Haarmann & Reimer: Darstellung eines wohlriechenden Sesquiterpenalkohols 123; Dieselben: Herstellung synthetischer Blumengerüche 124; Dieselben: Darstellung von vier isomeren Methyljononen 125; P. Coulin: Darstellung von Homologen des Pseudojononhydrats 126; A. Verley: Darstellung der Cyclocitrylidenessigsäure und deren Derivate 127; Actiengesellschaft für Anilinfabrikation: Verwendung des Salicylsäurebenzylesters

als Fixateur in der Parfümerie 128; E. Froger-Delapierre: Darstellung von Vanillin und analogen, eine freie Phenolgruppe enthaltenden aromatischen Aldehyden 128; Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering): Darstellung von chlorfreiem, festem Camphen 129; Dieselbe: Desgl. 129; Dieselbe: Desgl. 130; H. v. Soden: Blütenextractöle 131; A. Hesse: Aetherisches Jasminblüthenöl 132; H. v. Soden und W. Treff: Rosenöl 132; P. Jeancard und C. Satie: Rosenöl aus Theerosen 132; F. Hudson-Cox: Untersuchung von Rosenöl 133; H. v. Soden und W. Rojahn: Patschouliöl 133; F. W. Semmler: Menthon, Campherphoron und Pinophoron 133; P. Hoering: Anethol; H. Walbaum und O. Hühlig: Dihydrocuminalkohol 133; H. Thoms: Maticoöl 133; J. Tröger und A. Beutin: Fichtennadelöle; E. Schmidt: Citropten; H. Thoms und B. Molle: Das ätherische Lorbeerblätteröl; P. Siedler: Untersuchung von Sandelholzöl; E. Wedekind und K. Greimer: Die Einwirkung von Formaldehyd auf Menthol; H. E. Burgess: Bergamottöl; E. Kremers: Bestimmung des Citrals; R. A. Worstall und T. F. Harvey: Die Jodabsorption des Terpentinsöles; Mc. Candless: Die technische Analyse des Terpentinsöles; S. Sadtler: Bestimmung der Aldehyde und Ketone in ätherischen Oelen 133.

Farbstoffe 133; 1. Indigo. Badische Anilin- und Sodafabrik: Reinigen von Indigo 133; Dieselbe: Herstellung von Indigo in trockenen Stücken 134; Dieselbe: Darstellung von Indoxylsäure und Indoxyl 134; Dieselbe: Darstellung von Indol 135; Dieselbe: Darstellung von Bromderivaten der Homologen des Indigo 135; Kalle & Cp.: Darstellung von Indigo 136; G. Ullmann: Reinigen von Indigo 136; Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning: Indigogewinnung 136; Dieselben: Darstellung einer Indigoleukoverbindung 137; Dieselben: Elektrolytische Reduction der Bromsubstitutionsproducte 137; Dieselben: Darstellung von Bromindigo 137; Dieselben: Darstellung von Bromsubstitutionsproducten des Indigo und seiner Homologen 137; Dieselben: Herstellung von bromirtem Indigo 138, 139 u. 140; A. Reissert: Die künstliche Darstellung des Indigos seit dem Beginn des 20. Jahrhunderts 141.

2. Schwefelfarbstoffe 141; Actiengesellschaft für Anilinfabrikation: Herstellung eines gelben Schwefelfarbstoffes 141; Dieselbe: Darstellung gelber, Baumwolle direct färbender schwefelhaltiger Farbstoffe aus Nitrodiacet-p-phenylendiamin 142; Dieselbe: Darstellung eines gelben Schwefelfarbstoffes 142; Dieselbe: Darstellung eines blauen Schwefelfarbstoffes 142; Badische Anilin- und Sodafabrik: Darstellung Baumwolle direct braun färbender Schwefelfarbstoffe 143; Dieselbe: Herstellung eines schwarzen Schwefelfarbstoffes 144; Dieselbe: Darstellung blauer schwefelhaltiger Baumwollfarbstoffe 144; Dieselbe: Darstellung von violettblauen bis violetten substantiven Schwefelfarbstoffen 145; Dieselbe: Herstellung eines gelben Schwefelfarbstoffes 146; Dieselbe: Darstellung blauer substantiver Farbstoffe 147; Casella & Cp.: Darstellung von blauen schwefelhaltigen Farbstoffen 147; Dieselben: Darstellung eines orangebraunen Schwefelfarbstoffes 148; Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning: Herstellung eines gelben Schwefelfarbstoffes 148; Dieselben: Darstellung eines gelben, schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffes 149; Dieselben: Darstellung eines orangegelben Schwefelfarbstoffes 150; Dieselben: Darstellung eines orange-farbenen Schwefelfarbstoffes 150; Dieselben: Darstellung eines blauen Schwefelfarbstoffes 151; Dieselben: Herstellung eines blauen Schwefelfarbstoffes 151; Kalle & Cp.: Herstellung eines blauen Schwefelfarbstoffes 152; Dieselben: Darstellung von schwarzen Schwefelfarbstoffen 153; Dieselben: Darstellung eines blauen Schwefelfarbstoffes 153; Dieselben: Darstellung eines braunen, schwefelhaltigen Farbstoffes 154; Gesellschaft für chemische Industrie: Darstellung von Baumwolle direct bläulich-olivgrün bis olive-gelbbraun färbenden, schwefelhaltigen Farbstoffen 154;

H. Bots: Die Entwicklung der Schwefelfarbstoffe 155; P. Friedländer und F. Mauthner: Schwefelfarbstoffe 155; R. Gnehm und F. Kaufler: Untersuchung von Immedialreinblau 156.

3. Farbstoffe der Benzolgruppe 156; Actiengesellschaft für Anilinfabrikation: Darstellung sensibilisierend wirkender Farbstoffe der Cyaninreihe 156; Badische Anilin- und Sodafabrik: Darstellung von halogensubstituierten Phenylglycin-o-carbonsäuren 156; Dieselbe: Darstellung orangegelber Farbstoffe 157; Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning: Darstellung orangerother Farbstoffe der Acridinreihe 158; Dieselben: Herstellung von Chinolinfarbstoffen 158; Casella & Cp.: Darstellung grünlichblauer bis blaugrüner Triphenylmethanfarbstoffe 159; Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer: Darstellung von rothen basischen Farbstoffen der Triphenylmethanreihe 159; W. König: Darstellung neuer, stickstoffhaltiger Farbstoffe 160; Anilinfarben- und Extract-Fabriken vorm. J. R. Geigy: Darstellung von orangegelben basischen Farbstoffen 161; Dieselben: Darstellung von goldgelben bis braunen basischen Farbstoffen 162; J. Turner: Herstellung eines gelben Farbstoffes 163; A. Hantzsch: Die Natur der Basen aus Triphenylmethanfarbstoffen 163; O. Fischer und G. Schmidt: Kenntniss der Triphenylmethanfarbstoffe 163; G. v. Georgievics und H. Kaufmann: Desgl.; J. v. Braun: Desgl. 163; R. Lambrecht und H. Weil: Unterscheidung von Rosanilin und Pararosanilin 163; E. Besthorn und J. Ibele: Farbstoffe aus Chinolin- α -carbonsäuren 164; W. König: Pyridinfarbstoffe 164; A. Miethe und G. Book: Die Constitution der Cyaninfarbstoffe 164; R. Möhlau und F. Steimming: Die Beziehungen zwischen der chemischen Constitution organischer Farbstoffe und ihrem Färbevermögen gegenüber oxydischen Beizen 164.

4. Naphtalin- und Anthracenfarbstoffe 164; Casella & Cp.: Herstellung von Diphenylnaphtylmethanfarbstoffen 164; Badische Anilin- und Sodafabrik: Darstellung eines schwarzen Farbstoffes der Naphtalinreihe 165; Dieselbe: Einführung von Hydroxylgruppen in Anthrachinon oder dessen nicht hydroxylierte Derivate 165; Dieselbe: Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe 166; Dieselbe: Darstellung von Anthracenfarbstoffen 167; Dieselbe: Darstellung wasserlöslicher Farbstoffe der Anthracenreihe 168; Dieselbe: Darstellung grüner Farbstoffe der Anthracenreihe 169; Dieselbe: Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe 170; Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp.: Verfahren zur Darstellung von blauen halogenhaltigen Farbstoffen der Anthracenreihe 170; Dieselben: Darstellung blauer bis blaugrüner Farbstoffe der Anthracenreihe 171; Dieselben: Darstellung neuer stickstoffhaltiger Farbkörper der Anthracenreihe 171; Dieselben: Darstellung stickstoffhaltiger Farbstoffsulfosäuren der Anthracenreihe 172; Dieselben: Darstellung von säurefärbenden Farbstoffen der Anthracenreihe 172; Dieselben: Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe 173; Dieselben: Einführung von Aminresten in Oxyanthrachinone 173; Dieselben: Darstellung von Oxazinderivaten der Anthrachinonreihe 174; Dieselben: Darstellung von p-Amido-oxyanthrachinonsulfosäuren 174; Dieselben: Darstellung einer Purpurin- α -sulfosäure 175; Dieselben: Darstellung von 1.2.5-Trioxyanthrachinon 176; Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning: Darstellung von Leukooxyanthrachinonen 176; Dieselben: Darstellung von Oxazinderivaten der Anthrachinonreihe 177; Dieselben: Farbstoffe der Anthracenreihe 178; R. Nietzki und A. Vollenbruck: Fluorindine der Naphtalinreihe 179; E. Knecht und E. Hibbert: Das Naphtolgelb S 179; E. Nölting: Farbstoffe der Naphtyldiphenylmethan-, Dinaphtylphenylmethan- und Trinaphtylmethanreihen 179.

5. Azofarbstoffe 179; Actiengesellschaft für Anilinfabrikation: Darstellung von Monoazofarbstoffen 179; Badische Anilin- und Sodafabrik: Darstellung von Oxyazofarbstoffen 179; Dieselbe: Darstellung nach-

chromirbarer Disazofarbstoffe 181; Dieselbe: Darstellung eines beim Nachchromiren blau werdenden Monoazofarbstoffes 184; Dieselbe: Darstellung eines Wolle röthlichgelb färbenden, beim Nachchromiren dunkelbordeauxfarbene Töne liefernden Monoazofarbstoffes 184; Dieselbe: Darstellung eines o-Oxyazofarbstoffes für Wolle aus 2.4-Dichlor-1-naphylaminsulfosäure 185; Dieselbe: Darstellung von Monoazofarbstoffen aus p-Amidomonoalkylanilinen 185; Dieselbe: Darstellung schwarzer nachchromirbarer Monoazofarbstoffe 186; Dieselbe: Darstellung nachchromirbarer o-Oxyazofarbstoffe 186; Boehringer & Söhne: Darstellung von sauren Azofarbstoffen 187; Casella & Cp.: Darstellung eines Wolle mit Hilfe von Chromaten echt blauschwarz färbenden Monoazofarbstoffes 187; Dieselben: Darstellung von Monoazofarbstoffen 189; Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter-Meer: Darstellung von Monoazofarbstoffen aus 1.2-Amidonaphtolsulfosäuren 189; Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp.: Darstellung von Azofarbstoffen aus α -Amidoanthrachinonen 191; Dieselben: Darstellung von schwarzen, Baumwolle direct färbenden Trisazofarbstoffen 192; Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning: Disazofarbstoff für Wolle 193; Dieselben: Darstellung von gemischten Disazofarbstoffen für Wolle aus o-o-Diamidophenol-p-sulfosäure 194; Dieselben: Darstellung von gelben bis orangegelben Säureazofarbstoffen 196; Dieselben: Darstellung brauner beizenziehender Monoazofarbstoffe 196; Dieselben: Darstellung der Monodiazoverbindungen sulfurirter m-Diamine 197; Dieselben: Darstellung beizenziehender o-Oxyazofarbstoffe 197; Kalle & Cp.: Darstellung von Azofarbstoffen, welche einen Pseudoazimidobenzolrest enthalten 198; Dieselben: Darstellung von Baumwolle direct färbenden Polyzazofarbstoffen 199; Dieselben: Herstellung primärer Disazofarbstoffe 200; Dieselben: Desgl.; K. Oehler: Darstellung substantiver Disazofarbstoffe 201; Derselbe: Desgl.; Derselbe: Darstellung beizenfärbender Disazofarbstoffe 203; Derselbe: Darstellung von beizenfärbenden Monoazofarbstoffen 205 u. 206; Gesellschaft für chemische Industrie in Basel: Darstellung von substantiven Monoazofarbstoffen 207; Dieselbe: Darstellung blauer Monoazofarbstoffe für Wolle 208; Dieselbe: Darstellung von Entwicklerfarbstoffen, welche ein Amidoarylacidyl- bez. Amidoarylamidoacidylradical enthalten 208; Dieselbe: Darstellung blauer Monoazofarbstoffe für Wolle 210; Schöllkopf, Hartford & Hanna Comp.: Darstellung von Farbstoffen, welche Baumwolle braunviolett bis grün-schwarz färben 210; Actiengesellschaft für Anilinfabrikation: Darstellung von besonders für die Herstellung von Farblacken geeigneten Monoazofarbstoffen 211; Badische Anilin- und Sodafabrik: Darstellung gelbrother zur Farblackdarstellung geeigneter Monoazofarbstoffe 211; Dieselbe: Darstellung eines rothen Monoazofarbstoffes 212; Dieselbe: Herstellung gelber Monoazofarbstoffe 212; Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning: Darstellung eines gelben, besonders zur Bereitung von lichtechten Farblacken und zum Färben von Papier geeigneten Monoazofarbstoffes 213; Dieselben: Darstellung von gelben, besonders zur Bereitung von Farblacken geeigneten Monoazofarbstoffen 213; Kalle & Cp.: Darstellung eines besonders zur Farblackdarstellung geeigneten Monoazofarbstoffes 213; W. Löb: Elektrolytische Herstellung von Azofarbstoffen 214.

6. Sonstige Farbstoffe und Farblacke 214; Badische Anilin- und Sodafabrik: Darstellung von Farblacken 214; Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp.: Herstellung von lichtechten Farblacken 215; Dieselben: Desgl. 215 und 216; K. Oehler: Darstellung blauer bis blauschwarzer Farblacke 217; Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning: Herstellung von Lacken aus Schwefelfarbstoffen 217; R. Lepetit: Herstellung von Condensationsproducten aus dem Farbstoffe des Blauholzes und Formaldehyd 218; H. Rupe und J. Demant: Die Chemie der natürlichen Farbstoffe 219; J. Herzig und J. Pollak: Brasilin und Hämatoxylin 219;

St. v. Kostanecki: Die Constitution des Brasilins und des Hämatoxylin 219; Derselbe: Versuche zur Synthese gelber Pflanzenstoffe 219; C. Liebermann und H. Voswinkel: Die Condensation der Cochenillesäure mit Bernsteinsäure 219; v. Cochenhausen: Die Werthbestimmung der in der Färberei verwendeten natürlichen Farbstoffe 219; D. J. Ogilvy: Herstellung von Russ *219.

II. Gruppe.

Kohlenhydrate, Nahrungsmittel.

(Seite 220 bis 306).

Stärke, Verzuckerung 220; C. v. Eckenbrecher: Anbauversuche der deutschen Kartoffelculturstation 220; O. Appel: Die Schwarzbeinigkeit und die mit ihr zusammenhängende Knollenfäule der Kartoffel 220; Derselbe: Einmieten der Kartoffeln 220; G. Heinzelmann: Das Einblasen von Luft in Kartoffelmieten 221; Derselbe: Die Sumpfkartoffel 221; F. Kaehl: Schleuder für Stärkefabriken 221; R. Schrader: Reinigen von Rohstärkemilch 221; E. Parow: Zerkleinerungsapparate in Stärkefabriken 221; Schwefligsäure in der Stärkefabrikation 221; E. Leconte: Elektrolyse bei der Herstellung von Stärke 222; H. T. Brown: Das spezifische Gewicht der Stärke 222; A. Fernbach: Kartoffelstärke 222; H. Kindseher: Herstellung löslicher Stärke 222; Bredt & Cp.: Herstellung löslicher Stärke 223; E. Blumer: Desgl. 224; F. Grütter: Die letzten Abbauprodukte der Stärke bei den Hydrolyisationsprocessen 224; L. Maquenne: Rückbildung und Verzuckerung des Stärkekleisters 224; Davis und Ling: Wirkung der Diastase auf Kartoffelstärke 225; J. S. Tord: Hydrolyse der Stärke durch Diastase 225; H. Ost: Isomaltose 225; J. O'Sullivan: Stärkeverzuckerung 225; W. A. Noyes: Hydrolyse von Maltose und Dextrin 225; E. Preuss: Die Branchbarkeit von Stärkesirupen 226; A. Rössing: Untersuchung von Stärkesirupen 226; Parow: Stärkebestimmung durch Hydrolyse mittels Salzsäure 226; E. Preuss: Bestimmung des Zuckergehaltes in Stärkesirupen durch Polarisierung 227; L. Günther: Desgl.; M. Ewen und G. Tomlinson: Herstellung von Holzzucker 227; Stärkezuckererzeugung im deutschen Zollgebiete im Betriebsjahre 1903/1904 227; Stärkezucker in Oesterreich 228; Die Stärkezuckererzeugung in Frankreich und in den Vereinigten Staaten 228.

Rübenzucker 228; Briem: Rübensamen 228; K. Andrlik und Stanek: Der Einfluss des Betaïns und der Amine auf die Vegetation der Zuckerrübe 228; F. Moravec: Der Einfluss der Witterung auf die Zuckerrübe 228; M. Hoffmann und Wilfarth: Der Nährstoffverbrauch der Zuckerrübe 228; H. Plahn: Erhöhung des Zuckergehaltes der Rübe 228; F. Strohmer und A. Stift: Der Einfluss der Lichtfarbe auf das Wachstum der Zuckerrübe 228; Dieselben: Rübensamenzucht; W. Thormeyer: Vertilgen von Pflanzenschädlingen 228; G. Wimmer: Die Wirkung der Nematoden auf Ertrag und Zusammensetzung der Zuckerrübe 228; F. Krüger: Gürtelschorf der Zuckerrübe 229; H. Hollrung: Die Krankheiten der Zuckerrübe; A. Stift: Desgl.; L. Hiltner und L. Peters: Die Keimlingskrankheiten der Zucker- und Runkelrübe 229; F. Bubak: Krankheit der Zuckerrübe 229; Derselbe: Vernichtung von Wurzelbrand 229; H. Uzel: Blasenfüsse auf Zuckerrüben 229; F. Strohmer und A. Stift: Gefrieren der Zuckerrüben 229. — **Saftgewinnung**; O. Droz: Rübenwäsche 229; H. Judenberg: Desgl.; H. Koran: Desgl.; O. Gieser: Desgl.; L. Lorenz: Rübenschnitzelmaschinen 229; W. Köllmann: Desgl.; H. Judenberg:

Diffuseurverschluss 229; H. Schulze: Das Diffusionsverfahren 229; F. Berndal: Wiederbenutzung der Diffusionsabwässer 229; G. Frerichs: Desgl. 230; P. Herrmann: Verluste bei der Diffusion 230; Gonnermann: Desgl.; Friedrich: Formalin in der Diffusion 231; J. C. F. Lafenille: Gewinnung von concentrirtem Saft 231; Hyros: Die ununterbrochene Pressdiffusion von Hyros-Rak 231; K. Andrlik und V. Stanek: Desgl. 231; K. Kroemer: Verhalten von Rübenschnitten in Wasser von höheren Temperaturen 232; B. Schwerin: Gewinnung von Zucker mittels Elektrizität 232; Van den Hock: Die Bearbeitung angefaulten Rüben 233; C. Steffen: Pressverfahren zur Gewinnung reiner, concentrirter Rübenrösaften und wasserhaltiger zuckerhaltiger Pressrückstände als Kraftfutter *233; W. Weiland: Das Steffen'sche Brühverfahren 236; A. Heinze: Desgl.; Pillhardt: Das Steffen'sche Brühverfahren 237; C. Pfeiffer: Diffusion oder Steffen'sches Pressverfahren 237; O. Gotsche: Abpressen von Rübenschnitzeln u. dgl.; W. Bock: Schnitzelpresse 237; A. Gröger: Die Schnitzeltrocknung 237; R. Beck: Muldentrockner für Schnitzel, Treber u. dgl. *237; H. Gutherz: Der Sperber'sche Dampftrocken-Apparat 238; F. Strohmayer: Untersuchung von Rübentrockenschnitten 239; H. Winter: Froschlaichpilz 239; A. Schöne: Die Mikroorganismen in den Säften der Zuckerfabriken 240; J. Stoklasa, J. Jelinek und E. Vitek: Die Enzyme in der Zuckerrübe 241. — Saftreinigung 241; H. Mathis: Saturationsapparat *241; F. Janak: Die Kohlensäurepumpen in den Zuckerfabriken 242; Havelka & Mesz: Die Reinigung der Kalkmilch in Zuckerfabriken nach Koran 242; K. Cerny: Saturationsanlage *242; K. Andrlik: Die Saturation im Grossbetriebe 243; K. Andrlik und V. Stanek: Untersuchung über die zweifache und dreifache Saturation 244; H. Claassen: Die ununterbrochene Saturation 245; L. Gurwitsch: Die elektrolytische Behandlung von Zuckerfabrikationsproducten 246; Derselbe: Die elektrolytische Behandlung der Melasse mit Quecksilberkathoden 247; H. Claassen: Elektrolytische Behandlung der Zuckersäfte 247; M. H. Miller, D. Huether und A. H. Houch: Der Apparat zur elektrolytischen Reinigung von Zuckersäften *248; Dieselben: Reinigung von Zuckersäften *249; G. A. Clowes und E. P. Hatschek: Entfärben und Klären organischer Flüssigkeiten 249; L. Rosenthal: Die Sandfiltration 249; F. Nowak: Reinigen von Zuckersäften 249; L.: Wirkung der Schweflige Säure auf Zucker 250; H. Dantine: Das Harm'sche Silicatverfahren 250; L. Rosenthal: Die Bedingungen einer guten Trockenscheidung 250; Federal Refining Comp.: Verfahren zum Reinigen von Zucker 250. — Verdampfung 250; A. Wagner: Verdampfapparat *250; A. Neumann und F. Schröder: Vacuumkocher *251; A. Neumann: Vacuumkocher *252; Hallesche Maschinenfabrik vorm. Riedel & Kemnitz: Regeln des Flüssigkeitsumlaufes in Verdampfapparaten *253; F. Hallström: Verkocher mit Umlaufrohr *254; A. Gräntzdörffer: Einführungsrohre für Vacuumverkocher und Krystallisationsgefäße *255; H. Karlik und J. Czapikowski: Liegender Vacuumkochapparat *256; A. Müller: Saftfänger 257; A. Gröger: Die mechanischen Behelfe bei der Verdampfung 257; W. Greiner: Die Heizkörper in Verdampfapparaten 257; Zscheye: Liegende Verdampfapparate 257; Schneider & Helmecke: Vorrichtung zur selbstthätigen Regelung der Heizdampfzuführung für periodisch arbeitende Flüssigkeitsanwärmapparate 257; K. Cerny: Sirupkochen 257; H. Claassen: Die Siedepunkte von Zuckerlösungen 258; F. Stolle: Einfluss der Temperatur der Heizflächen auf die Zuckerzerstörung alkalischer Dicksäfte 259; O. Molenda: Die Zuckerzerstörung durch Wärme 260; Mügge: Unbestimmbare Verluste im Fabrikbetriebe 260; Weiland: Desgl. 261; Hanus und Hruska: Desgl.; A. Traub: Infection durch Dicksaftbehälter 261; H. Claassen: Wärmeverluste in Zuckerfabriken 261. — Zuckergewinnung 261; R. Fölsche und F. Nowak: Vorrichtung an einem säulen-

Milch durch Elektrizität 297; F. Petersen: Bestimmung des elektrischen Widerstandes der Milch 297; H. Swellengrebel: Pasteurisiren der Milch; A. Lux: Milchbakterien 297; Ch. Marshall: Die Bakterien bei der Säuerung der Milch; L. Van Slyke: Das Sauerwerden der Milch; A. Morgen: Nahrungsfett und Milchproduction 297; Uts: Milchgerinnung 298; E. Löwenstein: Formaldehyd und Milch 298; A. Renard: Conserviren von Milch; M. Kämnitz: Desgl.; L. Nencki und Th. Podczaski: Kryoskopie der Milch 298; Richardson und Jaffé: Bestimmung von Zucker in Milch 298; M. Dominikiewicz: Fettbestimmung in Milch; P. Wieske: Desgl.; F. Reiss: Desgl.; W. Rullmann: Die Reactionen des oxydirenden Enzyms der Milch 298; W. Thiessen: Herstellung keimfreier Butter; Ch. de Bock: Verfahren zum Sterilisiren von Natur- und Kunstbutter und Milch 298; A. Kraus: Haltbarkeit von Dauerbutter 299; P. Pick: Milch für Margarinefabriken 299; A. Zoffmann: Pilze in Margarine 299; G. Fendler: Schäumen und Bräunen der Margarine beim Braten; Derselbe: Cesarine des Handels, mit Cocosfett hergestellte Margarine; M. Siegfeld: Nachweis von Butterverfälschungen mit Hilfe der Phytosterinacetatprobe 299; A. Reinsch: Anormale Butter 300; A. Segin: Nachweis von Cocosfett in Butter; E. Polenske: Desgl.; Grossmann: Verfälschte holländische Butter 300; F. C. Harrison: Bakterien und Käsureifung 300; A. Rodella: Desgl.; E. G. Hastings: Desgl.; Boekhout: Desgl.; C. Percira und H. Mastbaum: Käseindustrie in Portugal.

Sonstige Nahrungsmittel 300; S. Posternak: Gewinnung der organischen, in den meisten vegetabilischen Nahrungsstoffen enthaltenen assimilirbaren Phosphorverbindung 300; Derselbe: Desgl. 300; Derselbe: Reinigung der organischen, in Nahrungsstoffen enthaltenen assimilirbaren Phosphorverbindung 301; J. Zink: Gewinnung von Eiweiss aus Samen oder Pressrückständen der Oelindustrie, insbesondere aus Baumwollsamensamen 301; W. Holtschmidt: Gewinnung eiweisshaltiger Lösungen 301; J. Willms: Gewinnung von Kleber in unveränderter Form 301; L. W. Gans: Abscheidung von Eiweiss aus Hefeextract 302; C. Laves: Herstellung eines Eiweisspräparates aus Vogeleiern 302; L. Graf: Herstellung eines von Eiweiss- und Pektinstoffen freien Extractes 302; Bauer & Cp.: Darstellung von Casein- und anderen Eiweisspräparaten 302; G. F. Meyer: Herstellung von Trockenpräparaten aus thierischen und pflanzlichen Säften für Nahrungs-, Erfrischungs- und Arzneimittelpzwecke 302; G. Schwarz: Conserviren von Lebensmitteln u. dgl. im luftverdünnten Raum 302; J. Herzfeld: Conservirung von festen Nahrungsmitteln aller Art mittels Kohlensäure unter Druck 303; Aktiebolaget Sterilisator: Sterilisirapparat 303; B. L. Kühn: Herstellung haltbarer, blanker Fruchtsäfte 303; R. Hoffmann: Fructol und Werderol 304; E. Spaeth, A. Beythien und A. Juckenack: Beurtheilung von Himbeersaft 304; A. Juckenack: Beurtheilung von Fruchtsäften und Marmeladen; F. Schwarz und F. Riechen: Der Zuckergehalt in Erbsen 304; Butjagin: Sauerkrautgährung 304; W. Westphalen: Untersuchung künstlicher Nährpräparate 304; K. Farnsteiner: Die gebundene Schwefligsäure in Nahrungsmitteln 305; Landmann: Verdorbene Bohnen 305; G. Benz: Bestimmung von löslichen Kohlehydraten in Nahrungsmitteln 305.

Futtermittel 305; F. Lehmann: Aufschliessen von Stroh für Futtermittel 305; P. Soltsien: Entbitterung der Lupinensamen mit Kalkwasser 305; P. Gordan: Bakteriologische Untersuchung zur Beurtheilung von Kleien nach ihrer Neigung zur Schimmelbildung 305; O. Kellner: Werthverhältnisse der drei Rohnährstoffe 305; A. v. Rudno Rudzinski: Pentosane im Roggenstroh 306; O. Hagemann: Die Verfütterung von kornradehaltigem Futter; F. Barnstein: Futterknochenmehl.

III. Gruppe. Gährungsgewerbe.

(Seite 307 bis 348.)

Hefe und Gährung 307; G. Nicol: Ventil für Gährspunde 307; W. Laux: Gährspund 307; Pfandler Vacuum Fermentation: Selbstthätiger Regler für die Luftzufuhr in unter Vacuum stehende Gährbottiche 307; W. v. Rougemont: Ventil zum Regeln der Druckwasserzuführung in bewegliche Kühlschlangen für Gähr- und Hefebottiche unter Benutzung einer elektrischen Schwachstromleitung 307; H. Will: Vergleichende Untersuchungen an vier untergährigen Arten von Bierhefe 307; F. v. Bandrowski: Einfluss des Bauer'schen Extractes auf die Gährkraft der Hefe 307; N. Wender: Triebkraft der Hefe 308; P. Lindner: Die Einführung von Presshefen vom sparrigen Typus *308; Neumann, Schirrmann u. A.: Anwärmen des Hefengutes 309; W. Henneberg: Culturmilchsäurebacillus 309; A. Kossovitz: Das Verhalten der Hefen in mineralischen Nährlösungen 309; H. Will: Lebensdauer getrockneter Hefe; W. Henneberg: Das Verhalten einiger Culturheferassen bei verschiedenen Temperaturen 310; P. Mazé: Cymase 311; J. Grüss: Athmungsenzyme der Hefe 312; K. Shiga: Hefefermente 312; Pozzi-Escot: Die chemische Natur der Oxydasen 312; J. Warschawsky: Athmung und Gährung der Hefe 312; W. Issajew: Hefekatalyse und Hefeoxydase 312; Neumann-Wender: Hefekatalase 313; A. Bau: Melibiase, Maltase, Invertase und Cymase 313; O. Hinsberg und E. Roos: Lecithin in der Hefe 313; B. Hafner: Invertin der Hefe 313; K. Micko: Xanthinverbindungen der Hefeextracte 314; A. Harden und W. J. Young: Presssaft aus obergähriger Hefe 314; J. L. Baker: Hefenextract 314; E. Kollegorsky: Einfluss der Ernährung der Hefe mit Kohlehydraten auf das Verhältniss der ausgetauschten Gase 314; E. Buchner und J. Meisenheimer: Die chemischen Vorgänge bei der alkoholischen Gährung 314; A. Bau: Entstehung der im Fuselöl vorhandenen höheren Fettsäuren und Alkohole 315; O. Emmerling: Ursprung der Fuselöle 315; W. Seifert und R. Reisch: Glycerinbildung bei der Gährung 315; J. van Hest: Oberhefe 315; Th. Bokorny: Fruchtätherbildung bei der Gährung 316; M. Leschtsch: Gährung und Athmung der Hefe in Rollculturen 316; W. Henneberg: Abnorme Zellformen bei Culturhefen 316; G. Graf: Schwefligsäure bei der Gährung; S. Kostytschen: Die alkoholische Gährung der Mucoraceen 316; A. Segin: Die Einwirkung von Bakterien auf Zuckerarten 316; J. Laborde: Ferment der umgeschlagenen Weine 316; Prior: Die Bedeutung der gährungsphysiologischen Forschung für die Praxis 317; W. Henneberg: Holzproben aus gereinigten Brennerei-Gährbottichen 317.

Wein 318; E. Bach: Traubenabbeermaschine 318; G. Dranz: Traubenraspel; P. Benedek: Vorrichtung zum Mischen von Wein in geschlossenen Gefässen 318; P. Mazé: Die Fermente der Weinkrankheiten 318; W. Seifert: Die Säureabnahme im Wein 318; Derselbe: Die Wirkung der Ameisensäure bez. des unter dem Namen Alacet in den Handel gebrachten Präparates 318; J. Schindler: Weinbeurtheilung 318; Möslinger: Die Chemie bei der Weinbehandlung und Weinbeurtheilung 319; P. N. Raikow: Die Bestimmung des Alkoholgehaltes des Weines 319; S. Zeisel und R. Fanto: Die Bestimmung des Rohglycerins im Weine mittels der Jodidmethode 319; F. P. Treadwell und A. Koch: Die Bestimmung von Fluor in Wein und Bier 319; A. Devarda: Der qualitative Nachweis der Citronensäure im Wein 319; F. Mallmann: Formaldehyd in Wein 319; K. Windisch und Th. Roettgen: Weinschönen 319; W. Kerp: Schwefligsäure im Wein 320; Ortlieb und Weirich: Lecithin

im Weine 320; A. Rosenstiehl: Desgl. 320. — Weinstatistik für Deutschland, Commissionsbericht mit zahlreichen Analysen; Wein- und Moststatistik, gesammelt im K. Gesundheitsamt 320; Deutschlands Weinmost-Ernte, 1878 bis 1904 320; Das Zuckern der Traubenweine vor der Gährung in Frankreich von 1885 bis 1903 321.

Bierbrauerei 321; Gerste und Malz; E. Wein: Einfluss der Düngung auf die Qualität der Braugerste 321; C. Bleisch und F. Wagner: Verschiedene Gerstenbonitirungssysteme 321; E. Jalowetz: Die Vertheilung des Stickstoffes in der Gerste 321; Prior: Der Stickstoffgehalt in Gerste und Malz 321; A. Herrlinger und G. Luff: Mehlig und speckig Gerste 321; H. T. Brown: Physiologische Studien über Gerste 322; Stockmeier und H. Wolfs: Analysen von Gersten der Ernte 1904 322; Wissenschaftliche Station für Brauereien in München: Gerstenanalysen; C. Bleisch: Die diesjährigen Gersten 322; Prior: Desgl.; R. Wahl: Amerikanische Gersten 322; W. Gerdes: Gerstenwaschmaschine; E. Gabsch: Grünmalzwender; F. H. C. May: Keim- und Darrtrommel für Malz u. dgl. 322; Weinig & Sohn: Antriebsvorrichtung 323; Holst & Fleischer: Trommel zum Mälzen, Schwelken und Darren von Malz 323; E. Cluss: Von Malttrommeln angetriebene Controluhr 324; F. Hochmuth: Malzwender mit Kettenantrieb 324; Maschinenbau-Actiengesellschaft Golzern-Grimma: Vorrichtung zum Wenden von Malz auf pneumatischen Tennen 324; G. Bernhard: Wender für Malz; B. Fischer: Desgl.; H. Wettig: Herstellung von Malz im ununterbrochenen Vacuum 324; K. Winter: Malzdarre zur Ausnutzung der bereits verwendeten Trockenluft; A. Grimm: Vorrichtung zur Luftzuführung beim Darren von Malz 324; Derselbe: Schaufelmalzwender 325; Reypens da Schutter: Vorrichtung zum Bereiten von Malz; Krüger & Cp.: Keim-Trocken- und Darrtrommel; L. Bolland: Malzdarre zur Erzeugung von hellem und dunklem Malz *325; R. Meissner: Heizvorrichtung für Malzdarren 326; Brauerei Gross-Crostitz: Vorrichtung zum Mälzen, Trocknen, Darren und Rösten von Getreide 326; Deutsche Diamalt-Gesellschaft m. b. H.: Herstellung eines diastasereichen Productes aus Grünmalz 326; W. Schwackhöfer: Die thermopneumatische Mälzerei nach Tilden; S. W.: Das Spritzen auf der Tenne 326; V. Lapp: Das Weichen des Getreides 326; O. Kleinke: Die Rieselweiche 327; C. Bleisch: Kohlensäure in der Mälzerei 327; A. Nilson: Die Ursache des Wachstums der Gerste; Jalowetz: Kurzes Gewächs für liches Malz; E. Prior: Desgl.; Derselbe: Die Verarbeitung der diesjährigen Gersten 327; F. Weis: Unwandlungen der Eiweissverbindungen beim Mälzen und Brauen 327; K. Dinklage: Gehalt des Malzes an löslichem und coagulirbarem Stickstoff 329; R. Wahl: Eiweissarme Gersten 330; Derselbe: Eiweissreiches und eiweissarmes Gerstenmalz 330; Derselbe: Eiweissarme Gerste 331; Derselbe: Bier aus eiweissarmem und eiweissreichem Malz 332; M. Wallerstein: Mälzen und Maischen 333; R. v. Teichke: Vertheilung der diastatischen Enzyme des Grünmalzes 333; A. Reichard: Der Gerbstoffgehalt der Gerste, des Malzes und ungehopfter Würzen 334; A. Wimmer und G. Luff: Auflösung und Glasigkeit des Malzes 334; K. Regensburger: Wassergehalt des Malzes 335; Vogel: Desgl.; Ch. B. Davis: Glasmalz; K. J. Somlo und A. v. Laszlöffy: Wirkung von Formaldehyd auf Malz 335. — Hopfen 335; J. Behrens: Das Blindwerden des Hopfens; C. J. Lintner und J. Schnell: Bitterstoffe des Hopfens 335. — Würze und Bier 335; F. Funck: Maisch- und Aufhackmaschine für Maischbottiche 335; V. Lapp: Desgl.; W. Hartmann: Aufhackmaschine 335; P. Hänsel: Desgl. *335; M. Henius: Drehbares, cylindrisches Gefäß zur Herstellung und zum Abläutern der Maische 335; Brauerei Gross-Crostitz: Drehbarer Läuterbottich 336; W. Hartmann: Läuterbottich; V. Lapp: Würzegewinnung aus Maische; R. Kubessa: Brauverfahren für in Gries, Mehl und Hülsen zerlegtes Malz 336; C. Prandtl: Aussüssen der gröberen Maischerückstände

im Maisch- oder Läuterbottich und der feineren Rückstände der Würzen in einer Filterpresse 336; J. Decrocs: Einrichtung zur Beseitigung des Untertheils in Läuterungsbottichen 336; M. Güttner und R. Baeger: Schleudermaschine 336; Gebr. Seck: Herstellung dunklen Bieres mittels enthülsten Farbmalzes 337; R. Kusserow: Verbesserung der Maisch- und Gährführung mittels unterschwefligsaurer Salze 337; G. Sobotka: Herstellung eines diastasereichen Malzextractes 337; Deutsche Diamaltgesellschaft: Verfahren zur Herstellung eines diastasereichen Productes aus Grünmalz 337; Pankrath: Abläutern 337; N. Minuth: Läuterbottiche 337; K. Benckendorf: Malzausbeute 338; R. Wahl und A. Nilson: Bakterien beim Mälzen und Maischen 338; C. Bleisch: Sudhausausbeute 339; G. Merz: Probesude aus eiweissärmerem und eiweissreicherem Malze 339; E. Ehrich: Extractausbeute im Brauereibetriebe 339; Barth: Ausbeute im Sudhaus; C. J. Lintner: Der Maischprocess; N. Minuth: Pfannen mit Dampfheizung 339; Th. Ganzenmüller: Maischekochen 340; E. Jalowetz: Der Einfluss der Maischwassermenge auf die Menge und auf das Verhältniss von Maltose und Dextrin 340; Michel: Nachgussnehmen; Windisch: Die Zusammensetzung zweier Würzen nach dem Kurzhochmaisverfahren 340; E. Prior: Neuere Maischverfahren 341; C. Bleisch: Das Schmitz'sche Brauverfahren; Ehrich: Die Schaumhaltigkeit des Bieres; C. Bleisch und P. Regensburger: Einfluss des Maischverfahrens auf den Endvergährungsgrad 341; E. Gerber: Aufzieh- und Lüftungsapparat für Bierwürze im Gärbottich 343; Vogel: Ungleiche Gährungen 343; H. Wichmann: Neuere Gährverfahren; R. Braun: Reinzucht aus Fassgeläger 343; Blasengährung 343; C. Bergsten: Nachweis wilder Hefen in der Stellhefe 343; P. Lindner: Desgl.; H. Zikes: Einfluss von Wasserbakterien auf Würze und Bier 344; N. H. Claussen: Sarcinakrankheit des Bieres 344; H. Will und R. Braun: Desgl.; Dieselben: Desinfection im Brauereibetriebe 345; G. Luff: Nachweis einer Infection im Brauereibetriebe 345; Derselbe: Infection im Gärkeller; Derselbe: Ursache und Verhütung der Infection in der Würze- und Bierleitung 345; Teisler: Kieselflusssäure in der Gährungsindustrie 347; L. Nathan: Einfluss der Metalle auf gährende Flüssigkeiten 348; J. Brand: Fluorammonium 348; F. Schönfeld: Zinntrübung im Bier; C. Sellenscheid: Desgl.; Dinklage: Desgl.; Brauerei Gross-Crostitz: Ueberziehen von Gähr- und Lagergefässen aus Eisen für Zwecke der Brauerei 348; Th. Langer: Kohlensäure im Bier 348; Thausing: Vergährungsgrad, Vollmundigkeit und Kohlensäurebindung der böhmischen Biere 349; Derselbe: Extractim aus Hefe abgepressten Biere 349; Lintner: Vollmundigkeit und Schaumhaltigkeit des Bieres 349; H. Wik: Harztrübung im Bier 349; G. Luff: Filtration des Bieres 350; O. Fürnrohr: Infection durch Filtermasse 350; A. Busch: Pasteurisiren von Bier in Flaschen; V. Sichrist: Sicherheitsverschluss für heisse Flüssigkeiten enthaltende Gefässe, insbesondere mit heissem Wasser gefüllte Pasteurisirapparate 350; Wicköler-Kupper-Brauerei und B. R. Voigt: Vorrichtung zum Pasteurisiren von Bier in Flaschen 351; E. Riemenschneider: Herstellung von süssem Malzbier; E. Geith: Das Pichen der Transport- und Lagerfässer mit Pecheinspritzapparaten 351; R. Wahl: Untersuchung amerikanischer und europäischer Biere 351; Analysen Münchener Biere 351; Vergleich der Eiweisskörper in Bezug auf Quantität und Qualität in Malzbieren 354; Städtische Untersuchungsanstalt Nürnberg: Nürnberger Biere 354; G. Ewald: Oesterreichische Biere 354; Herstellung von Braga oder Busa in Bessarabien 355; A. Stange: Kwass, das Nationalgetränk der Russen 355; H. van Laer: Untersuchung gegohrener afrikanischer Getränke 356; O. Mierisch und O. Eberhard: Herstellung alkoholfreier gegohrener Getränke 357. — Untersuchungsverfahren 357; F. Eckhardt: Probenahme von Gerste und Malz 357; K. Bub: Die Gerstenbewerthung nach Haase 357;

G. Haase: Gerstenbonitirung 358; R. Wahl: Desgl.; G. Bode: Die Bestimmung des Mürbigkeitsgrades von Darrmalz 358; A. Hunicke: Malzanalysen; A. Reichard und G. Purucker: Extractbestimmungen in Gersten; G. Merz und C. Sponholz: Desgl. 358; P. Lindner: Bestimmung des Eiweissgehalts der Gerste mit Pappenheim'scher Triacidlösung 359; Th. Langer: Bestimmung der Malzausbeute 359; K. Scholvien: Das Maischbad; A. Schifferer: Malzanalyse; P. Lehmann und H. Stadlinger: Hilfstabellen zur raschen Berechnung des ursprünglichen Extractgehaltes der Bierwürze; A. Pollak: Die Verwendung des Polarimeters bei der Untersuchung enzymatischer Producte 359. — Statistik 359; Ernte im deutschen Reich 359; Biererzeugung im deutschen Brausteuergebiet einschl. Luxemburg 360; Verbrauch steuerpflichtiger Braustoffe und Biergewinnung im Brausteuergebiet 361; Vergleichende Zusammenstellung der Gesamteinnahmen vom Bier in den deutschen Steuergewebieten 362; Bierverbrauch in den deutschen Steuergewebieten und im Zollgebiet 363; Bierproduction in Oesterreich 365; Bierproduction in Oesterreich-Ungarn 365.

Spiritus 365; M. Diehl: Aus stehenden Strahlapparaten zusammengesetzte Mischvorrichtung für Maische 365; G. Heinzelmann: Trockenkartoffeln für Spiritus 365; G. Foth: Entschaler in der Kartoffelbrennerei 365; Johnson: Die Säuerung der Maischen 366; R. Kusserow: Verbesserung der Maisch- und Gährführung 366; J. Schneible: Gähr- und Hefefortzuchtungsverfahren 366; W. Henneberg: Milchsäurebacillen in Getreidemaischen 466; G. Foth: Die Vorrichtung zur selbstthätigen Regelung der Temperatur in gährenden Maischen und Würzen von Rougemont 368; G. Heinzelmann: Schwer vergärbare Kartoffeln 368; P. Neumann: Rentabilität der Milchsäuremaische 368; G. Foth: Mechanische Gährbottichkühlung 369; E. Parow: Brennereibetriebsfehler 369; Werner-Kues: Reinhefe für Melassebrennereien 369; G. Foth: Rentabilität der Kartoffelbrennerei; A. Marbach: Das Somló'sche Brennereiverfahren 369; Cozzika & Cp.: Alkohol aus Rohrzuckermelasse in Aegypten 370; W. R. Gentzen und L. Roth: Gewinnung von für die Spiritusfabrikation verwendbaren Maischen 370; H. Wislicenus: Spiritus aus Holzabfällen 370; J. G. Dornig und Prätorius: Fäcalspiritus 370; E. v. Meyer u. O. Mohr: Desgl. 371; E. Guillaume: Berieselungsplatten-Anordnung für Destillir- und Rectificirssäulen *371; Derselbe: Reinigen von alkoholischen Flüssigkeiten 371; E. Desmazières: Destillirapparat mit Vertheilungsschalen und Querrippen *372; E. Passburg: Abscheiden der leicht flüchtigen Producte aus Spiritus oder vergohrener Maische 372; E. A. Barbet: Verfahren zum Entfernen der Nachlaufproducte aus Rohspiritus *372; H. Wintzer: Selbstthätiges Luftventil an Spiritus-Destillirapparaten 373; N. Bogojawlensky: Destillirapparat 373; Verein der Spiritusfabrikanten: Herstellung verdaulicher Schlempen 373; K. Windisch: Edelbranntweine 374; H. Becker: Cognac 375; Der Congress des Bundes deutscher Nahrungsmittelfabrikanten: Beschlüsse über Branntwein 375; H. Hempel: Herstellung von Hartspiritus 376; E. Raynaud: Festmachen von Spiritus u. dgl. 376; B. Bardin: Büchse zur Aufnahme von mit Riechstoffen versetztem festem Spiritus 376; B. Plehn: Leuchtspiritus 376; G. Heinzelmann: Einwirkung von denaturirtem Spiritus auf Metalle 376; Bericht über technische Arbeiten auf dem Gebiete der Branntweinsteuerbefreiungs-Ordnung 377. — Statistik 378; Branntweinbrennerei im deutschen Branntweinsteuergebiete im Betriebsjahre 1903/1904 378; Zur Branntweinerzeugung verwendete Stoffe 379; Erhebung von Branntweinsteuer 379; Steuerfreie Verwendung von Branntwein 380; Rohstoffverbrauch in den Brennereien 381; Erzeugung und Contingent der Brennereien 382; Branntweinverbrauch 382; Cognacbrennerei in Deutschland 383; Spiritusindustrie in Oesterreich 383; Spirituserzeugung in Ungarn 383; Desgl. in Schweden 383; Branntwein-

verbrauch in Norwegen 383; Alkoholerzeugung in Frankreich 383; Branntweinerzeugung in Belgien 384; Alkoholerzeugung in Italien; Spirituserzeugung in Grossbritannien 384.

IV. Gruppe.

Faserstoffe, Färberei.

(Seite 385 bis 479.)

- Thierische Faserstoffe** 385; E. Maertens: Entfetten von nasser Wolle mittels Benzin oder ähnlicher Lösungsmittel 385; A. Born: Reinigen und Entfetten von Wolle *385; C. H. Feustel: Verfahren zum Reinigen von Rohwolle 386; J. Koning: Waschen von Wolle 386; A. Kann: Bearbeitung von Schafwolle 387; J. Baudot: Anwendung der Elektrolyse zum Entfetten von Faserstoffen *387; S. Kohn: Faserstoff zur Herstellung von Gespinnsten, Geweben, Filzen, Presslingen u. dgl. 388; R. Gnehm: Verhalten der Kieselfluorwasserstoffsäure zu beschwerter Seide.
- Künstliche Seide** 388; H. Richter: Denitrirverfahren für verarbeitete Nitrocellulose 388; R. Langhans: Herstellung concentrirter Lösungen von Cellulose und Seide in Kupferoxydammoniak bez. Nickeloxydummoniak 389; Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G.: Verfahren zur Herstellung künstlicher glänzender Fäden, Films und Apprets 389; G. Henkel v. Donnersmarck: Herstellung von künstlichen Fäden aus Viscose 390; E. Thiele: Erzeugung künstlicher Seidenfäden *390; Derselbe: Herstellung künstlicher Fäden *391; R. W. Strehlenert: Vorrichtung zur Herstellung künstlicher Seide *393; Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp.: Darstellung eines alkohollöslichen Acetylderivats der Cellulose 394; Vereinigte Kunstseidenfabriken: Herstellung alkalischer Viscoselösungen 494; Cross: Desgl. 395; O. N. Witt: Künstliche Seiden 395.
- Pflanzliche Faserstoffe** 395; A. Herzog: Die Bastzellen aus dem Hypocotyl der Flachspflanze 395; A. van Steenkiste: Antrieb für Tauchtrommeln von Flachsrotteinrichtungen *395; K. Störmer: Die Wasserröste des Flachses 396; W. Herzberg: Flachsprüfungen 396; A. Herzog: Russischer Steppenflachs; E. Crochet: Rotten und Entbasten von pflanzlichen Gespinnstfasern 396; J. Bendel: Vorrichtung zur Entrindung und Entgummierung von Ramie und ähnlichen Pflanzenstengeln *396; L. v. Ordody: Spinnfasern aus Weidenbast 397; S. Friedrich: Manilahanf 397; Brügge-mann: Die Baumwollspinnerei 397; A. Dubose: Jute 397; A. G. Green: Constitution der Cellulose 398; C. F. Cross und E. J. Bevan: Desgl. 398; E. Radclyffe: Ramie 398.
- Bleicherei, Färberei, Zeugdruck** 398; Apparate; E. Bocks: Vorrichtung zum Färben u. s. w. von Gespinnsten u. dgl. mit in wechselnder Richtung kreisender Flotte *398; O. Venter: Vorrichtung zum Behandeln von Faserstoffen, Garnen u. dgl. mit in wechselnder Richtung durch das Material geführten Flüssigkeiten *399; E. A. Schmidt: Färbebottich mit einer oder mehreren Zellen und einer die Flotte in Umlauf setzenden Pumpe *399; Hartmann & Cp.: Vorrichtung zum Färben von Textilmaterial mit kreisender Flotte 400; Colell & Beutner: Bottich zum Färben loser Textilwaaren mit kreisender Flotte *400; P. Schirp: Vorrichtung zum Färben, Imprägniren, Bleichen und Waschen von Textilstoffen 400; A. Riedel: Färbebottich mit Einsatz und Heizschlange für die Flotte 400; A. Urban: Färbevorrichtung 401; R. Weiss: Auskochen und Bleichen von vegetabilischem Fasergut 401; J. Mehler: Vorrichtung zum Färben von Hutstumpen in kreisender Flotte 401; M. König: Bottich für Vorrichtungen zum Färben mit kreisender Flotte 401; O. Venter: Vorrichtung

zum Färben u. s. w. unter Benutzung einer durch Vacuum und Druckluft in wechselnder Richtung durch das Material getriebenen Flotte 401; Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning: Breitfärbevorrichtung mit Geweberücklauf (Jigger) für Schwefelfarbstoffe *401; G. Stöhr: Behandeln von Strähngarn 402; C. Corron: Maschine zum Färben, Waschen, Beizen u. dgl. von Strähngarn *402; E. Dittmar: Vorrichtung zum Färben, Beizen, Auskochen u. s. w. von Strähngarn *402; A. Müller: Antriebvorrichtung für die Garnstangen von Strähngarn-Trocken- und Dämpfvorrichtungen 402; H. Gebauer: Vorrichtung zum streifenförmigen Färben von Garnen 402; Esser & Cp.: Vorrichtung zum Färben und Bleichen von Bobinen 403; R. S. Carmichael: Verfahren zum Appretiren und gleichzeitigen Färben von rohen, gesponnenen oder gewebten Gespinnstfasern 403; R. Fischer: Vorrichtung zum Färben von Spulen mittels einer durch Kochen zum Schäumen gebrachten Flotte; Holle & Cp.: Spindelsicherung; B. Hoffmann: Offener Färbebottich mit mittelbarer Dampfheizung 403; V. Lardy: Tragbarer, in die Rauchkammer einsetzbarer Heizkessel für Färbereien u. ähnl. Betriebe 403; H. Giesler: Breitfärbemaschine mit Geweberücklauf (Jigger) *403; F. Cleff: Drehbarer, sternförmiger Rahmen zum Aufwickeln von Geweben in spiralförmigen Windungen für Färbebottiche, Trockenvorrichtungen u. s. w. *403; E. J. Heuser: Färbebottich 403; O. Gruhne: Schleudermaschine für Färbereizwecke 404; F. Könitzer: Desgl.; R. Cohnen: Schleudermaschine *404; F. Gross: Schleudermaschine zum Kochen, Bleichen und Färben von Geweben in breitem Zustande *404; P. Bourcart: Vorrichtung zum Mercerisiren von Fasern in losem Zustande 404; T. Pratt: Haspel mit veränderbarem Durchmesser zum Mercerisiren, Färben, Bleichen, Trocknen u. s. w. von Strähngarn 404; F. Shuman: Maschine zum Mercerisiren von Strähngarn 405; H. Görden: Vorrichtung zum Mercerisiren schlauchförmiger Wirkwaare *405; J. W. Fries: Vorrichtung zum Oxydiren von Garnen und Geweben; F. Schmidt: Kettengarndruckmaschine mit zwei freitragenden Drucktrommeln 405; F. Schmidt: Druckwerk für Kettengarndruckvorrichtungen 405; Derselbe: Fadenspannvorrichtung für Maschinen zum Bedrucken von Kettengarn 405; C. Horn: Maschine zum beiderseitigen Bedrucken von Strumpfwaaren 405; L. G. Courtot: Schablone zum Mustern von Geweben 406; C. Tönjes: Vorrichtung zur Erzeugung durchgehender Farbmuster in Belägen, Teppichen u. s. w. mittels Durchsaugens der Farbflüssigkeit *406; M. Pilz: Vorrichtung zum Mustern von Posamentenfransen durch Auftragen von Farben 406; A. F. Lundeberg: Verfahren zum Zerkleinern von Linoleummasse 406; L. W. Seeser: Herstellung von durchgehend gemasertem Linoleum o. dgl. 406; Derselbe: Hinterlegen von Linoleumdeckmasse o. dgl. mit einer Gewebbahn 407; Derselbe: Walzvorrichtung für Linoleum 407; H. W. Godfrey: Maschine zur Herstellung von Linoleummosaik 407; A. E. Friedrich: Vorrichtung zum Auftragen gekörnter Deckmasse auf eine Unterlage zwecks Herstellung von Linoleum *407; C. Schoening: Walzendruckmaschine für Wachstuch u. dgl. 407; Schimmel & Cp.: Trommelwaschmaschine für aufeinander folgende Behandlung des Waschgutes 407; A. E. Kohl: Desgl.; F. Austel: Nach Art der Hammerwalken wirkende Waschmaschine 407; F. C. Theis: Vorrichtung zum Bäumen u. s. w. breitliegender Gewebe 407; J. Botzong: Maschine zum Waschen, Spülen u. s. w. von Geweben in ausgebreitetem Zustande 407; G. A. Fredenburgh: Fadenschlichtmaschine 408; R. Bernheim: Nachbehandlung von geschlichteten (gestärkten) bez. appretirten Garnen und Geweben 408; E. Brocks: Streck- und Lustrirmaschine für Strähngarn 408; C. H. Weisbach: Seitliche Walzenrevolveranordnung für Walzenmangeln u. a. Gewebbahnen-Vorbereitungsmaschinen 408; Kleinewefers Söhne: Kalanders für Gewebe; Keith & Blackmann Comp.: Trockenvorrichtung für Garne u. Gewebe 408; J. Jansen: Trockenmaschine für Strähngarn; B. Cohnen:

Trockenvorrichtung für Faserstoffe; L. E. Barbe: Vorrichtung zum Behandeln von Geweben u. dgl. mit flüchtigen Lösungsmitteln 408; C. Martini u. H. Hüneke: Einrichtung für chemische Wäschereibetriebe zur Destillation und Rückführung der Waschflüssigkeit in das Druckfass *408. — Patentirte Verfahren 409; R. Weiss: Bleichen von vegetabilischen Faserstoffen 409; G. Steinberg: Bleichen von Fasern, Gespinnsten und Geweben in geschlossenen Kesseln; H. Schrader: Beizen und Färben von Wolle unter Verwendung von Metallbeizen 409; Badische Anilin- u. Sodafabrik: Herstellung von Indigo-Hydrosulfit-Küpen 410; Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning: Herstellung echter unlöslicher rothbrauner Azofarbstoffe auf der Faser 414; Badische Anilin- und Sodafabrik: Verfahren zur Erzeugung von Weiss- und Bunt-Reserven auf vegetabilischen Gespinnsten oder Geweben für Farbstoffe (Indigo ausgeschlossen), welche in alkalischer Flotte gefärbt werden, besonders die sog. Schwefelfarben 414; Fabriques de produits chimiques de Thann et de Mulhouse: Bedrucken von Geweben mit Schwefelfarbstoffen 415; J. M. Gaudit: Bedrucken von Kammsug (Vigoureuxdruck) 416; H. Schmid: Bedrucken von Geweben 416; O. Haase: Wollenen Geweben durch Bedrucken das Aussehen von solchen gesprenkelten Stoffen zu geben, die aus mehrfarbigem Garn hergestellt sind 416; Linkenbach & Holzhausen: Directes Bedrucken von Stoffen aus mercerisirter Baumwollkette und Eisengarnschuss 417; A. Wagner: Gemischtes, im Stück mehrfarbig färbbares Gewebe 417; C. R. Eichhorn: Erzeugung verschiedenfarbiger Effecte auf eintönig gefärbten Spitzen 418; C. L. Bardick: Hervorbringung von Farbmustern auf Geweben 418; A. Forster: Metallisirung von Faserstoffen, aus Faserstoffen hergestellten Erzeugnissen, Leder u. dgl. 418; Actiengesellschaft für Anilinfabrikation: Färben von Haaren u. dgl. 419; A. N. Dubois: Glätten und Glänzendmachen von Pflanzenfasergeweben 419; W. Warr: Gewebe u. dgl. schwer entzündlich zu machen 419; W. H. Perkin und Whipp Brothers: Behandeln von Rohbaumwolle, baumwollenen Gespinnsten und Geweben, zum Zwecke sie feuersicher zu machen und ein Abnehmen der Feuerbeständigkeit auch nach mehrmaligem Walzen zu verhüten 420; E. Mertens und F. Dannert: Stoffe wasserfest und luftdicht zu machen 421; M. G. Peters und J. A. Shepherd: Herstellung wasserdichter Stoffe 422; A. Bolom: Stoffe unter Erhaltung ihrer Luft- und Schweissdurchlässigkeit wasserdicht zu machen 422; F. Stockinger: Das Federdichtmachen von Bettzeugen 422; Frankenburg & Sohn: Herstellung von wasserdichtem Stoff 422; Casella & Cp.: Herstellung zweifarbigiger Strohgeflechte 422; W. Petters: Erzeugung von natürlich erscheinenden Farbenschattirungen auf Thauwachsblumen 423; A. Merz: Herstellung eines zum Veloutiren dienenden Ersatzmittels für Scheerwolle (Wollstaub) 423. — Verfahren der Farbenfabriken 423; Actiengesellschaft für Anilinfabrikation: Solaminblau FF; Schwefelindigo B 423; Badische Anilin- und Sodafabrik: Anthrachinongrün GX 424; Indanthren CD 424; Säureviolett 4 RN 424; Säureviolett BN; Casella & Cp.: Brillantwalkblau B 424; Anthracenchromblau BB und G 425; Immedialindon als Ersatz für Indigo 426; Färben im Foulard 426; Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp.: Benzo-Echtgelb 5 GL 426; Rhodulingelb 427; Thiasolgelb 3 G 427; Sulfongelb R und 5 G 428; Echtlichtorange G 428; Orange RO 429; Diazobrillantscharlach 429; Benzo-Echtroth FC 429; Benzobraun MC 430; Katigenrothbraun R 430; Azosäureviolett AL 431; Brillant-Wollbau G extra 431; Katigenindigo CL extra 432; Kaschmirblau TG extra 432; Kaschmirschwarz 3 BN und TN 432; Woll-Echtblau BL 432; Katigengrün 2 G 433; Methylengrün B 434; Alizarin-Cyaningrün 3 G; Katigen-Brillantschwarz B extra 434; Elberfelder Farbenfabriken: Färbevorschrift für Blusen- und Kleiderstoffe 435; Farbenfabriken vorm. Meister Lucius & Brüning: Hydrosulfit NF zum Weiss- und Buntätzen 436; Thiogenschwarz M conc. 438; Säure-

alizaringelb RC für Echtwollfärberei 439; Chromotrop DW 440; Flavophosphine 441. — Sonstige Verfahren 442; Elektrochemische Fabrik Natrium: Natriumsuperoxyd als Bleichmittel 442; G. Wachtel: Wasserstoffsuperoxydbleiche 442; Fraass: Kosten der elektrischen Bleiche 442; Muntadas: Die ununterbrochene Breitbleiche 443; A. Scheurer: Die Schwächung der Baumwolle durch Säuren und Wärme 443; J. Hübner und W. Pope: Die Mercerisirung der Baumwolle 444; P. Heermann: Das Beizen der Seide mit Zinn, Eisen und Thonerde 448; P. Heermann: Theorie des Beizens und Färbens 449; C. Knapstein: Die Beizen in der Seidenfärberei 451; W. Herbig: Türkischrothöl 451; W. Biltz: Theorie des Färbevorganges 452; P. D. Zacharias: Desgl.; Ostwald: Desgl.; J. Müller: Desgl.; A. Binz und G. Schroeter: Färbetheorie 452; Georgievics: Desgl.; E. Knecht: Desgl.; R. Willstätter: Desgl.; H. Pauly und A. Binz: Seide und Wolle als Farbstoffbildner 452; A. Binz und A. Walter: Indigoküpe; H. Bucherer: Zink-Kalk-Küpe 452; Wollblauerei 452; G. Richter: Indigofärberei auf Wolle 453; Derselbe: Reinblau auf Wolle 453; H. Schmidt: Immedialblau und Immedialindon als Indigoersatz auf Baumwolle 454; W. Fischer: Echtschwarz für Strickwolle 455; B. Prager: Das Färbeverhalten der drei Oxyazobenzole 455; G. Richter: Alizarin-Astrol 455; W. Zänker: Das Färben von Kammzug 456; M. Steinert: Echte Farben auf Kamm- und Streichgarn 456; Green und Steven: Ameisensäure beim Färben mit sauren Farbstoffen 456; S. Kapff: Ameisensäure in Färberei und Druckerei 456; R. Möhlau und F. Steimming: Beizfärbungen 456; Schlieper & Baum: Türkischrothfärberei 458; Skavinski und F. V. Kallab: Anilinschwarz auf Wolle 462; F. V. Kallab: Anilinschwarz auf Wolle 462; C. H.: Wollechtsfärberei 462; F. Erban: Kochechtheit der Schwefelfarben 462; G. Richter: Färben der Wollseide 462; A. Sander: Zweifarben auf Halbseide 463; E. Harter: Echtfärben der Seide 463; H. Schmid: Auf der Faser entwickelte Azofarben 463; W. Schaposchnikoff und W. Minajeff: Das erhöhte Ausfärben der mercerisirten Baumwolle 463; E. J. Müller: Einwirkung von Kupfersulfat auf die mit directen Azofarbstoffen erzielten Färbungen 463; E. Mertens: Herstellung von Druckwalzen durch Photographie 464; Lampl: Desgl.; Buntrock: Desgl. 464; Gürtler: Herstellung von Druckwalzen nach Mertens 465; J. Wolkoff: Herstellung von Kattundruckwalzen auf photographischem Wege 465; M. J. Witwizki: Reproductions- und Dreifarbenphotographie im Kattundruck 465; G. Tagliani: Die Indigoereservagemethoden 466; Prud'homme: Aetzen von Indigoblau mittels Chromat und Kaliumoxalat 466; A. Bulard: Desgl.; Prud'homme: Die Aetzwirkung des rothen Blutlaugensalzes 466; Schaposchnikoff und Kadygrob: Saures Indigo-Aetzbad ohne Oxalsäure 466; H. Schmidt: Hydrosulfite in der Druckerei 467; Manufactur Zündel: Anwendung der Hydrosulfite 467; C. Kurz: Hydrosulfit-Formaldehyd als Aetzmittel für p-Nitranilinroth, Diaminfarben 467; Manufactur Zündel: Hydrosulfite im Zeugdruck 468; Compagnie parisienne de couleurs d'aniline: Hydrosulfitverbindungen zum Färben und Drucken 468; A. Binz: Aetzen von Baumwollfärbungen mit Hydrosulfiten 469; E. Lauber: Zinkoxydreserven unter Prud'homme-Schwarz 469; A. Roos: Aetzverfahren auf Immedialfarben 469; W. Elbers: Das Aetzen von Schwefelfarben 469; Sedlaczek: Die Entwicklung der Druckverfahren mit Schwefelfarbstoffen 470; J. Haas: Teinture sur Réserve grasse 470; R. Haller: Viscose im Zeugdruck 471; C. Knapstein: Das Schönen der Seide und Baumwolle 471; E. Davidis: Schweissechtheit 471; M. Kitschelt: Belichtungsversuche 471; O. Knecht: Reactionen von neueren künstlichen Farbstoffen auf der Faser 472; G. Just: Benzinbrände 472; Goehring: Benzinreinigung 472.

Papierfabrikation 472; F. A. Werle: Schleifen von Holz für die Papierfabrikation 472; C. A. Braun: Zellstoffherstellung 472; D. Garnholz:

Vorrichtung zur Gewinnung von Torffasern aus einer Torfmasse 472; Montessus de Ballore: Herstellung von Zellstoff aus Alfa oder ähnlichen Pflanzen für die Papierfabrikation 473; H. Leffler: Entwässern von Strohstoff, Holzstoff u. dgl. 473; H. Pfeifer: Stoffmühle mit kegelförmiger Mahlwalze für die Papierfabrikation 473; C. S. Wheelwright: Vorrichtung zum Entwässern von Holzstoff 473; C. Knopf: Vorrichtung zum gleichzeitigen Waschen und Zerfasern von Papierstoff u. dgl.; H. F. Dörffel und G. Toelle: Schleudersortierer für Holzstoff; P. Hentschel: Planknotenfänger 473; R. Dietrich: Regelung des Stoffwasserzuflusses zu den Stofffängern 473; A. Frank: Herstellung eines Füllstoffes 473; Grahl & Hoehl: Vorrichtung zum Gelatiniren von Papier 474; Vellumoid Paper Comp.: Verfahren zum Leimen von Papier 474; M. Erfurt: Herstellung von Leimmilch 474; W. M. Barber: Trocknen von im fertigen Zustande geleimtem Papier 475; J. v. Schmaedel: Herstellung von Druckpapieren 475; P. Piette: Vorbereitung von Fasern zur Herstellung von Löschpapier 475; A. Zand: Herstellung von irisirendem Perlmutterpapier, -pappe u. dgl.; H. Bucherer: Sulfitcellulose 475; O. Winkler: Mineralsäuren im Papier 476; N. Teclu: Bestimmung von Holzschliff im Papier durch das Mikroskop 476; E. Valenta: Ermittlung des Gehaltes von Papier an verholzten Fasern 476; E. Ott: Herstellung von Tapeten mit damastartiger Wirkung 476; J. Nonnenmühlen: Papierfärberei 477. — Photographie 477; Chemische Fabrik auf Actien (vorm. Schering): Photographische Entwicklungspapiere; Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp.: Photographische Entwickler 477; Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning: Herstellung panchromatischer Platten oder Halogensilberemulsionen von besonders grosser Rothempfindlichkeit 477; H. Kuhrt: Herstellung von Papier oder Carton mit lichtempfindlichen Stellen 478; Derselbe: Desgl.; E. Ruhmer und S. Kalischer: Herstellung von photographischen Bildern durch Belichtung von elektrischleitenden, mit Selen überzogenen Platten 478; G. Selle: Herstellung eines Bilduntergrundes für Farbenphotogramme 478; Elektro- und photochemische Industrie: Herstellung von lichtempfindlicher Halogensilbergelatine 478; O. N. Witt: Herstellung photographischer Silberhaloidgelatineemulsionen 478; J. Sandtner: Herstellung eines gekörnten Chromatgelatineumdruckpapiere 478; J. Szczepanik: Herstellung mehrfarbiger Photographien nach dem Ausbleichverfahren 478; W. Nauk: Vorrichtung zum Untertauchen von durch Bänder geführten photographischen Bildbändern 479; H. Fritzsche: Dreifarbenphotographie 479; Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation: Uebertragung von auf Celluloidunterlagen befindlichen Pigmentbildern 479; L. Mack: Erzeugung von Photogrammen mit moiréähnlicher Zeichnung 479; A. Tellkamp: Herstellung von photo-mechanischen Druckformen 479; E. König: Die Lichtempfindlichkeit der Leukobasen organischer Farbstoffe 479; K. Demeler: Photographische Druckverfahren 479.

V. Gruppe.

Sonstige organisch-chemische Gewerbe.

(Seite 480 bis 535.)

Fette und Schmiermittel 480; E. Bataille: Apparat zur ununterbrochenen Extraction von Fettstoffen 480; E. Bergmann und Th. Berliner: Entfernung des in festen Extractionsrückständen noch enthaltenen Fettlösungsmittels 480; H. Kirchner: Wiedergewinnung von Lösungsmitteln bei der Extraction fetthaltiger Materialien 481; F. V. Speltie: Gewinnung

- von Fischthran *482; C. Clarenbach: Apparat zur Umwandlung von Thiertheilen in Thierkörpermehl, Leim und Fett *482; E. R. Edson: Gewinnung von Oel aus Fischen u. dgl. 483; W. Garth: Dampfkochapparat für thierische Abfälle 483; Th. Neuray: Reinigung von Oel 483; E. Mensel: Veränderung fetter Oele mittels Bakterien 483; H. Mastbaum: Aufbewahrung der Oliven bis zur Verarbeitung 485; E. Milliau: Tunesische Olivenöle 485; J. Dugast: Die Olivenöle von Algier 485; Utz: Verfälschung des Mohnöles mit Sesamöl 485; M. Nash: Chinesisches Talg-samenöl 485; H. Krümmel: Das Raffiniren von Baumwollsaatöl 486; Bleichen von Talg und Schmalz 487; A. Juckenack und R. Pasternack: Beurtheilung von Speisefetten 487; F. Moorschöck: Nachweis von Cocosfett in Schweinefett 488; M. Pleissner: Die Viscosität von Speisefetten und fetten Oelen 488; E. Graefe: Die Schwefelbestimmung in Oelen 488; W. Fahrion: Bestimmung der gesättigten Fettsäuren 488; H. Kreis: Farbenreactionen fetter Oele 488; K. Farnsteiner: Fettuntersuchungen; R. Fanto: Glycerinbestimmung in Fetten 488; P. Wengraf: Extractöl 488; C. Schmidt: Oelschmierung; J. Marcusson: Untersuchung von Schmierfetten 488; Derselbe: Untersuchung von Wollfettölen 489; Deutscher Verband für die Materialprüfungen der Technik: Grundsätze für die Prüfung von Mineralschmierölen 489.
- Fettsäuren, Seife, Glycerin** 494; Vereinigte Chemische Werke: Verfahren zur Spaltung von Fettsäureestern in Fettsäuren und Alkohole 494; F. Perrelet und K. Becker: Vorrichtung zur Spaltung von Fetten *494; G. Bokelberg und J. Sachse: Ununterbrochene Destillation von Fetten, Oelen und Theeren unter beliebig hohem Vacuum *495; A. Shukoff: Darstellung von Stearolacton aus Oelsäure, Isoölsäure, Elaïdinsäure, Sulfo-stearinsäure, und Oxystearinsäure durch Behandlung mit Schwefelsäure 496; K. Hartl: Ueberführung von Oelsäure und ölsäurehaltigen Fettsäuren in feste Fettsäuren mittels Schwefelsäure 497; M. David: Apparat zur Ueberführung von Oelsäure in feste Producte durch Schwefelsäure 497; P. Pastrovich: Gewinnung von Stearin aus Fettsäuren 497; E. Hoyer: Fermentative Fettspaltung 497; S. Fokin: Samen mit fettspaltendem Enzym 498; H. Giessler und H. Baur: Herstellung von activen Sauerstoff entwickelnden Seifen; A. Wolff: Herstellung von Spiritusseife; P. Krebitz: Herstellung einer unlöslichen Seife; W. Rivoir: Vorrichtung zum Vorschieben von Seifenstücken; F. Goldschmidt: Die Theorie der Verseifung nach der Ionenreaction 498; Derselbe: Die Theorie der Waschwirkung der Seifenlösungen 498; C. Stiepel: Herstellung kiesel-säurehaltiger Seifen 499; H. W. Hillyer: Das Reinigungsvermögen einer Seife 499; P. Heermann: Die Bestimmung von Aetznatron und Soda in Seifen; O. Schmatolla: Die Bestimmung der freien Alkalis in Seifen; E. Donath: Scheidetrichter mit Bürette für Seifenanalysen 499.
- Firnisse, Anstriche** 499; S. Lewiak: Apparat zum Entfärben, Bleichen oder Raffiniren und Eindicken von trocknenden Oelen 499; R. Blume: Firnissersatz aus Harzöl 499; G. A. Raupenstrauch: Als Anstrich-, Imprägnierungsmittel bez. Desinfectionsmittel zu verwendende Metallseifenlösungen 500; S. Akselrod: Veränderung der Consistenz von fetten Oelen, Thranen und Harzen; F. Arledter: Verfahren zum Entfärben von Harz; Gesellschaft zur Verwerthung der Boleg'schen wasserlöslichen Mineralöle und Kohlenwasserstoffe: Herstellung leicht und haltbar emulgirender Harzöle; G. Krebs: Nichtactinisch gefärbter matter Lichthof-Schutzanstrich; C. Schmotter: Herstellung eines schneeähnlichen Anstrichmittels für Christbäume 500; C. Ellis: Gelatinöse Masse zum Entfernen von Farbe und Firniss 501; G. Fendler: Leinöluntersuchung 501; C. Niegemann: Bestimmung der unverseifbaren Stoffe im Leinöl 501; Derselbe: Untersuchung von Leinölen des Handels 501; H. Thoms und G. Fendler: Desgl.; W. Fahrion: Das Trocknen des Leinöles und die Wirkung der Siccative

501; Derselbe: Chemie des Colophoniums 502; G. Lunge und V. Krepelka: Untersuchungen über Asphalt 502; F. Horn: Herstellung von Glaserkitt 502; Leuchs & Cp.: Verfahren zur Herstellung von Farbstiften 502; J. Fuchs und J. Stich: Herstellung von Bronzeschreibstiften 502.

Kautschuk u. dgl. 503; C. Meissner: Kautschukcultur auf Sumatra 503; F. Clouth: Kautschukcultur auf Ceylon 503; Parakautschukbäume auf Ceylon 503; A. Spire: Kautschuk von Neukaledonien 504; G. van den Kerckhove: Kautschukproduction des Kongostaates 504; J. Higfield: Die Kautschukgewinnung in Rhodesia 504; L. Aymé: Parakautschuk 504; F. Heim: Der Wurzelkautschuk von Angola; Thiry: Der Kautschukbaum Hazondrano auf Madagaskar; A. de Jong: Milch der *Castilleja elastica* 504; C. P. Weber: Desgl. 505; C. Harries: Untersuchung über Latexarten in Sicilien 505; Derselbe: Der Abbau des Parakautschuks mittels Ozon; R. Ditmar: Destillationsproducte des Kautschuks 505; W. Esch und A. Chwolles: Kautschuk im Latex 505; E. Marckwald und F. Frank: Guayrule Kautschuk; Der Kais. Generalconsul in Singapore: Guttapercha-Cultur und Handel 505; J. N. Schiff: Blätter-Guttapercha 506; C. O. Weber: Constitution der Guttapercha 506; P. van Romburgh: Zimmtsäureester in Guttaperchasorten; E. Frankenberg: Schutzgehäuse zum Kaltvulcanisiren technischer Gummiwaaren; Rubber Balloon Company of America: Herstellung nahtloser Gummisäcke für Luftballons und ähnliche Spielzeuge; E. Dor-Delattre: Pressen von Hohlkörpern aus plastischer Masse 506; C. O. Weber: Schwefel für Kautschukwaaren 507; Das Vulcanisiren von Kautschuk 507; R. Bobet: Die Vulcanisation; E. Schulze: Vulcanisation und Bleiglätte; C. O. Weber: Kautschuk aus Abfällen 507; E. Schulze: Verarbeitung von Gummiabfällen 508; C. O. Weber: Kautschukersatz; Derselbe: Kautschukanalyse 508; Derselbe: Die Werthbestimmung des Kautschuks 509; K. Dieterich: Desgl. 509; P. Alexander: Bestimmung von Kautschuk 510; W. Esch: Kautschukuntersuchung 510; W. Esch und A. Chwolles: Kautschuk- und Guttaperchaanalyse 510; M. Pontio: Untersuchung von Kautschukwaaren 511; P. Alexander: Schwefelbestimmung in Kautschukwaaren 511; W. Esch: Desgl.; Derselbe: Schwefelbestimmung im Goldschwefel der Gummifabriken; L. Pillion: Verfahren zur Herstellung von unentzündlichem bez. schwerentzündlichem Celluloid; V. Krieg: Massenherstellung von Celluloidgegenständen 511; A. Barallon: Patronenhülse aus Celluloid 511; J. D. Kestner: Vorbereitung von Celluloid für die Bemalung 512; E. A. Deiss: Verziern von Gegenständen mit Celluloidschichten von verfließenden Conturen; H. Fleming: Löslichkeit des Celluloids; L. Lederer: Herstellung hornartiger Producte; Ch. Deyhle: Tauchform aus Metall zur Herstellung eines glanzhellen und geruchlosen Hohlkörpers aus Gelatine; P. Horn: Herstellung einer hornartigen Masse 512; Vereinigte Gummiwaaren-Fabriken Harburg-Wien vorm. Menier-J. N. Reithoffer: Herstellung plastischer Massen aus Casein 513; Dieselben: Galalith 513.

Gerberei, Leim 513; W. Eitner: Untersuchung der Maletrinde 513; F. Bögel: Ununterbrochene Extraction von Gerbmitteln 513; M. Hönig: Auslaugen von Gerbmitteln 514; J. G. Parker: Verfälschung von Valonea und Sumach 514; B. Kohnstein: Palmettoextract 515; J. Paessler: Zusammensetzung von Gerbbrühen; Derselbe: Valonea; Derselbe: Veränderlichkeit der Gerbstoffgehalte der aus verschiedenen Gerbmitteln hergestellten Brühen 515; Derselbe: Der Einfluss der in natürlichen Wässern vorkommenden Chloride bei der Auslaugung verschiedener Gerbmittel 516; E. Nihoul und L. van de Putte: Einfluss der Wasserbestandtheile auf Gerbmittel 517; J. Paessler: Vergleichende Gerbextractanalysen 517; A. Junghahn: Quebrachoextract 518; Bericht des K. Generalconsulats in Buenos Aires: Herstellung von Quebrachoextract 518; F. A. Bühler:

- Gewinnung von Gerbstoffextracten *520; Das Kühlen der Gerbstoffbrühen 522; W. Eitner: Die Bereitung der Extractbrühen bei der Herstellung verschiedener Ledersorten 523; A. Seymour-Jones: Einsalzen der Häute 524; E. Hannemann: Nicht austrocknendes, leicht von der Haut ablösbares Enthaarungsmittel; A. Voigt: Entkalken von Häuten und Fellen unter Benutzung der Ammoniumsalze der niederen Fettsäuren, wie Milchsäure 524; H. T. Aumach: Beizmittel in der Gerberei 525; C. M. Walter: Vorrichtung zum Extrahiren von Gerbstoffen und zum Gerben von Häuten und Fellen 525; P. B. Leory und B. Bruneau: Gerbtrommel *525; H. Marneffe: Apparat zum Schnellgerben von Häuten *526; W. Fahrion: Mineralgerbverfahren 528; M. Trenckmann: Herstellung von Glacéleder 528; M. Pianko: Herstellung künstlich genarbten Leders 529; Vaughn Machine Company: Narbenaufpressmaschine; P. Lacourbat: Das Färben von Fellen; A. Hanna: Herstellung von Treibriemen aus Spaltleder; Gerbung mit Elektrizität 529; B. Kohnstein: Herstellung von Känguruhleder; W. Eitner: Die Chromgerbung im Kleinbetrieb; B. Kohnstein: Bleichen des Leders 529; W. Eitner: Das Ausschlagen der Oberleder 530; P. Gulden: Untersuchung von Gerbstoffen 530; J. Paessler: Desgl.; H. Wislicenus: Gerbstoffbestimmung ohne Hautpulver 530; W. P. Dreaper: Bestimmung der Gerbsäure 532; Th. Körner: Nachweis von Verfälschungen von Quebrachoextract; F. Kopecky: Chromirtes Hautpulver; W. Eitner: Lederprüfung; W. Appelius: Bestimmung des Chromoxyds im Chromleder. — Leim 532; E. Winternitz: Desinfection von Leim; Vogtmann & Cp.: Vorbereitung von mineral- oder chromgarem Leder für die Leimbereitung 532; Vereinigte Gelatine- und Gelatoidfolien- und Flitterfabriken: Verfahren, um Gelatine und Gelatoidfolien spiegelnden Hochglanz zu geben 533; H. Hey: Herstellung eines Klebemittels; A. Katz: Herstellung eines Kleb- und Verdickungsmittels; G. Schmalfuss: Herstellung eines festen Klebstoffes; E. Herrmann: Herstellung eines pulverförmigen, wasserlöslichen Klebemittels aus Seetang; Derselbe: Verfahren zur Auflösung von Seetang 533.
- Holzconservirung** 534; Berliner Holz-Comptoir: Herstellung einer längere Zeit haltbaren Emulsion aus Theeröl 534; Rütgerswerke: Behandlung von rohen Theer- und Mineralölen mit Bleisalzen 534; G. Rütgers: Imprägniren von Holz; Beaulieu-Marconnay: Imprägniren und Feuersichermachen von Holz mittels Ammonsulfats und Borsäure; H. E. Kruskopf: Apparat zum Imprägniren von Langhölzern; Holzfärberei- und Imprägniranstalt: Holzimprägnirvorrichtung; Radermacher: Imprägniren von Grubenhölzern; Grubenholzimprägnirung 534.
- Neue Bücher** 536; R. Benedikt: Analyse der Fette und Wachsarten; J. Borgmann: Die Rothlederfabrikation; G. Cohn: Die Riechstoffe; M. Delbrück: Maercker's Handbuch der Spiritusfabrikation; K. Dieterich: Helfenberger Annalen für 1903; Sammlung Göschen: H. Bauer: Chemie der Kohlenstoffverbindungen, Heft 1 bis 4; H. Bucherer: Die Theerfarbstoffe; E. Wedekind: Stereochemie 536; F. Goppelsroeder: Studien über die Anwendung der Capillaranalyse bei Harnuntersuchungen und bei vitalen Tinktionsversuchen; G. Heinzelmann: Jahrbuch des Vereins für Spiritusfabrikation in Deutschland und des Vereins der Stärkeinteressenten in Deutschland für 1904; Der Kaffee, Gemeinfassliche Darstellung der Gewinnung, Verwerthung und Beurtheilung des Kaffees und seiner Ersatzstoffe. Herausgegeben vom Kaiserl. Gesundheitsamt 536; G. Kassner: Ueber eine neue Verbindung des Rohrzuckers 537; W. Krüger: Zuckerindustrie-Kalender für 1904/05; J. Lewkowitsch: Chemische Technologie und Analysen der Oele, Fette und Wachse; F. Lafar: Handbuch der technischen Mycologie; F. Linke: Die Malerfarben; J. Möller: Die elektrochemische Reduction der Nitroderivate organischer Verbindungen in experimenteller und theoretischer Beziehung; A. Maurizio: Getreide, Mehl

und Brot; E. Noelting und A. Lehne: Anilinschwarz und seine Anwendung in Färberei und Zeugdruck; R. Pauli: Die Synthese der Azofarbstoffe; Bericht von Schimmel & Cp. (Gebr. Fritzsche) in Miltitz bei Leipzig; P. L. Sherman: The Guttapercha and Rubber of the Philippine Island; F. Stolle: Handbuch für Zuckerfabrikschemiker; F. C. Theis: Die Strangleiche baumwollener Gewebe; G. Ullmann: Die Apparatefärberei 537; F. Fischer: Jubiläum des Jahresberichtes über die Leistungen der chemischen Technologie 538.

Specialhandel des deutschen Zollgebiets für das Jahr 1904 in systematischer Ordnung. Mengen und Werthe 539.

Autoren-Register 546.

Sach-Register 560.

Verzeichniss der Deutschen Reichspatente 574.

Kurze Bezeichnungen der benutzten Zeitschriften.

Acetylen (Halle)	<i>Acetyl.</i>
Alkohol (Berlin)	<i>Alk.</i>
Analyst (The) (London)	<i>Anal.</i>
Annalen der Landwirthschaft	<i>Ann. Landw.</i>
— der Physik und Chemie (Wiedemann)	<i>Ann. Phys.</i>
— für Gewerbe und Bauwesen (Glaser)	<i>Ann. Glaser</i>
Annales agronomiques	<i>Ann. agr.</i>
— de chimie et de physique	<i>Ann. chim.</i>
— des Mines (Paris)	<i>Ann. min.</i>
— industrielles (Paris)	<i>Ann. ind.</i>
Apothekerzeitung (Berlin)	<i>Apoth.</i>
Archiv der Pharmacie	<i>Arch. Pharm.</i>
— für Hygiene	<i>Arch. Hygiene</i>
Baumaterialienkunde (Stuttgart)	<i>Baummat.</i>
Bayrisches Brauer-Journal (Nürnberg)	<i>B. Brauer.</i>
Bayrisches Industrie- und Gewerbeblatt (München)	<i>Bayer. Ind.</i>
Berg- und hüttenmännisches Jahrbuch (Wien)	<i>Bergh. J.</i>
Berg- und hüttenmännische Rundschau (Kattowitz)	<i>Berg. Rundsch.</i>
Berg- und hüttenmännische Zeitung (Leipzig)	<i>Berghzg.</i>
Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft	<i>Ber. deutsch.</i>
Bitumen (Wiesbaden)	<i>Bitum.</i>
Blätter für Zuckerrübenbau (Berlin)	<i>Bl. Zucker.</i>
Böhmische Bierbrauer (Der)	<i>Böhm. Bier.</i>
Braunkohle (Die)	<i>Braunk.</i>
Bulletin de l'Association belge des chimistes	<i>Bull. Assoc.</i>
— de la Société chimique de Paris	<i>Bull. chim.</i>
— - - d'encouragement (Paris)	<i>Bull. encourag.</i>
— - - ind. de Mulhouse	<i>Bull. Mulh.</i>
— - - ind. de Rouen	<i>Bull. Rouen.</i>
— - - de l'industrie minérale (St. Etienne)	<i>Bull. min.</i>
— - - station agricole exp. de Gembloux	<i>Bull. Gembl.</i>
Buletinul Soc. de Sciinte Fizice Bucuresci	<i>Bull. Fizice.</i>
Centralblatt für Bakteriologie, 2. Abtheil.	<i>Centr. Bakt.</i>
— für die Textilindustrie (Berlin)	<i>Centr. Text.</i>
— für Zuckerindustrie	<i>Centr. Zucker.</i>
Chemical News (The) (London)	<i>Chem. N.</i>
Chemikerzeitung (Cöthen)	<i>Chemzg.</i>
Chemische Industrie (Die)	<i>Chem. Ind.</i>
Chemisches Centralblatt	<i>Chem. Centr.</i>
Chemische Revue	<i>Chem. Rev.</i>
Chemische Zeitschrift (Leipzig)	<i>Chem. Zft.</i>
Comptes rendus (Paris)	<i>C. r.</i>
Comptes rendus de la Société de l'industrie minérale (St. Etienne)	<i>C. miner.</i>

Corps gras industriels (Les)	<i>Corps gras</i>
Deutsche Bierbrauer (Der)	<i>D. Bierbr.</i>
— Chemikerzeitung	<i>D. Chemzg.</i>
— Kohlenzeitung	<i>D. Kohlen.</i>
— Zuckerindustrie (Die) (Berlin)	<i>D. Zucker.</i>
Dingler's polytechnisches Journal	<i>Dingl.</i>
Elektrochemical Industry	<i>Elektr. Ind.</i>
Elektrochemische Zeitschrift	<i>Elektrochem.</i>
Elektrotechnisches Echo	<i>Elektr. Echo.</i>
Elektrotechnische Zeitschrift (Berlin)	<i>Elektrotechn.</i>
Engineer (London)	<i>Engineer</i>
Engineering (London)	<i>Engineering</i>
— and Mining Journal (New-York)	<i>Eng. Min.</i>
Färberzeitung	<i>Färbz.</i>
Fischer's Jahresbericht ü. d. Leistungen d. chem. Technologie	<i>J.</i>
Gambrinus (Wien)	<i>Gambr.</i>
Gasmotorentchnik (Berlin)	<i>Gasmot.</i>
Gastechniker (Wien)	<i>Gastechn.</i>
Gasworld (The) (London)	<i>Gasw.</i>
Gazzetta chimica italiana	<i>Gazz. ital.</i>
Génie civil (Le) (Paris)	<i>Génie</i>
Gerber (Der) (Wien)	<i>Gerber</i>
Glückauf (Essen)	<i>Glück.</i>
Hopfenlaube (Die)	<i>Hopfenl.</i>
Hopfenzeitung (Allgemeine)	<i>Hopfzg.</i>
Hydrotekt (Der) (Berlin)	<i>Hydr.</i>
Industries & Iron (London)	<i>Industries.</i>
Iron Age (The) (New-York)	<i>Ironag.</i>
Jern-Kontorets Annaler (Stockholm)	<i>Jernk.</i>
Journal für Gasbeleuchtung	<i>J. Gasbel.</i>
— für Landwirthschaft	<i>J. Landw.</i>
— für praktische Chemie	<i>J. prakt.</i>
— des fabricants de sucre et des destillateurs	<i>J. sucre.</i>
— de chimie physique (Genf)	<i>J. chimphys.</i>
— de pharmacie et de chimie	<i>J. pharm.</i>
— der russisch phys.-chemischen Gesellschaft	<i>J. russ.</i>
— of the American Chemical Society (Easton)	<i>J. Amer.</i>
— of the Chemical and Metallurgical Society of South Africa (Johannesburg)	<i>J. Metall.</i>
— of the Chemical Society	<i>J. Soc.</i>
— of the Franklin Institute (Philadelphia)	<i>J. Frankl.</i>
— of the Society of Arts	<i>J. Arts</i>
— of the Society of Chemical Industry (London)	<i>J. Chemical</i>
— of the Society of Dyers and Colourists	<i>J. Colour.</i>
— of the Iron and Steel Institute	<i>J. Iron</i>
Landwirthschaftliche Jahrbücher (Berlin)	<i>Landw. Jahrb.</i>
— Versuchsstation (Die)	<i>Landw. Vers.</i>
Liebig's Annalen der Chemie	<i>Lieb. Ann.</i>
Metallotechnische Revue (Berlin)	<i>Metall. Rev.</i>
Milchzeitung	<i>Milchzg.</i>
Mittheilungen a. d. Königl. techn. Versuchsanstalten zu Berlin	<i>M. Berlin.</i>
— des bayrischen Gewerbemuseums	<i>M. bayer. G.</i>
— der Oesterr. Versuchsstation f. Brauerei in Wien	<i>M. Brauer.</i>
— des Technologischen Gewerbemuseums (Wien)	<i>M. Wien.</i>
Monatshefte für Chemie	<i>Monat. Chem.</i>
Monatsschrift für Textilindustrie (Leipziger)	<i>M. Textil.</i>
Moniteur scientifique (Paris)	<i>Mon. sc.</i>

Montan-Industrie-Zeitung (Ungarische)	<i>Montan</i>
Oesterreichs Wollen- und Leinenindustrie	<i>Oesterr. Woll.</i>
Oesterreichische Chemikerzeitung (Wien)	<i>Oesterr. Chemzg.</i>
— Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen	<i>Oesterr. Bergh.</i>
Oesterreichisch-Ungar. Zeitschrift für Zuckerindustrie (Wien)	<i>Oesterr. Zucker.</i>
Papierzeitung (Berlin)	<i>Papierzg.</i>
Pharmaceutische Centralhalle	<i>Ph. Centr.</i>
— Rundschau (New-York)	<i>Ph. Rundsch.</i>
— Zeitung (Berlin)	<i>Pharmzg.</i>
Polytechnisches Centralblatt (Berlin)	<i>Pol. C.</i>
Proc. of the Royal Soc. of London	<i>Proc.</i>
Protokolle des Petersburger polytechnischen Vereins	<i>Prot. Petersb.</i>
Revue générale de chimie pure et appliquée	<i>Rev. chim.</i>
— universelle des Mines (Lüttich)	<i>Rev. univ.</i>
Rigasche Industriezeitung	<i>Riga Indzg.</i>
School of Mines Quarterly	<i>School Min.</i>
Schwäbische Bierbrauer (Der)	<i>Schwäb. Bier.</i>
Seifenfabrikant (Der) (Berlin)	<i>Seifenf.</i>
Société industrielle du Nord de la France	<i>Soc. France</i>
Sprechsaal (Der)	<i>Sprechs.</i>
Stahl und Eisen (Düsseldorf)	<i>Stahleisen</i>
Stazioni sperimentali agrarie italiane (Rom)	<i>Staz. ital.</i>
Stevens Indicator (The) (Hoboken)	<i>Stevens</i>
Sucrerie indigène (La)	<i>Sucr. ind.</i>
— belge	<i>Sucr. belg.</i>
Sugar cane	<i>Sugar</i>
Tageszeitung für Brauerei (Berlin)	<i>Tagztg.</i>
Technische Blätter (Prag)	<i>Techn. Bl.</i>
Technologiste (Le)	<i>Technol.</i>
Technology Quarterly (Boston)	<i>Techn. Q.</i>
Tekniske Forening (Copenhagen)	<i>Tekn. For.</i>
Teknisk Tidskrift	<i>Tekn. Tids.</i>
Textile Colorist (Philadelphia)	<i>Text. Color.</i>
— Manufacturer	<i>Text. Man.</i>
Thonindustriezeitung	<i>Thonzg.</i>
Transact. of the American Inst. of Mining Engineers	<i>Transact.</i>
Trudy bak. otd. imp. russk. techn. obschtsch	<i>Trudy russk.</i>
Verhandlungen des Vereins zur Beförderung d. Gewerbflusses	<i>Verh. Gewerbfl.</i>
Veröffentlichungen des Kaiserl. Gesundheitsamtes	<i>Ver. Gesundh.</i>
Vierteljahrsschrift (Deutsche) für öffentliche Gesundheitspflege	<i>V. öffent.</i>
Wasser (Das)	<i>Wasser.</i>
Weinlaube (Die)	<i>Weinlaube</i>
Western Brewer (The) (Chicago)	<i>West. Br.</i>
Wochenblatt für Papierfabrikation (Bieberach)	<i>W. Papier.</i>
Wochenschrift für Brauerei	<i>W. Brauer.</i>
Zeitschrift für angewandte Chemie	<i>Z. angew.</i>
— für analytische Chemie	<i>Z. anal.</i>
— für anorganische Chemie	<i>Z. anorg.</i>
— für Carbidfabrikation und Acetylenbeleuchtung	<i>Z. Carbid.</i>
— für physikalische Chemie	<i>Z. physik.</i>
— für physiologische Chemie	<i>Z. physiol.</i>
— für Biologie	<i>Z. Biol.</i>
— für Hygiene	<i>Z. Hyg.</i>
— für angewandte Mikroskopie	<i>Z. Mikrosk.</i>
— für öffentliche Chemie	<i>Z. öffentl.</i>
— für Farben- und Textil-Chemie	<i>Z. Farben.</i>
— für das gesammte Brauwesen	<i>Z. Brauw.</i>

Zeitschrift für Spiritusindustrie	<i>Z. Spirit.</i>
— für Zuckerindustrie in Böhmen	<i>Z. Böhmen</i>
— des Vereins für die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches	<i>Z. Zucker.</i>
— des Vereins akadem. geb. Zuckertechniker	<i>Z. akad.</i>
— (allgemeine) für Bierbrauerei und Malzfabrikation	<i>Z. Bierbr.</i>
— für die gesammte Kälteindustrie	<i>Z. Kälte.</i>
— für die gesammte Kohlensäure-Industrie	<i>Z. Kohlensäure</i>
— für die gesammte Textilindustrie	<i>Z. Textil.</i>
— für comprimirte und flüssige Gase	<i>Z. Gase</i>
— für Elektrochemie	<i>Z. Elektr.</i>
— des Vereins deutscher Ingenieure	<i>Z. Ingen.</i>
— des Oberschlesischen Berg- und Hüttenvereins	<i>Z. Oberschl.</i>
— für praktische Geologie	<i>Z. Geol.</i>
— der deutschen geologischen Gesellschaft	<i>Z. geologisch.</i>
— für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen	<i>Z. Bergh.</i>
— für Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel	<i>Z. Unters.</i>

Abkürzungen der Maasse, Gewichte u. s. w.

Meter	<i>m</i>	Hektokilogr. (100 k)	<i>hk</i>
Centimeter	<i>cm</i>	Kilogramm	<i>k</i>
Millimeter	<i>mm</i>	Gramm	<i>g</i>
Cubikmeter	<i>cbm</i>	Milligramm	<i>mg</i>
Hektoliter	<i>hl</i>	Hektowärmeeinh. (100 w)	<i>hw</i>
Liter	<i>l</i>	Wärmeeinheit	<i>w</i>
Cubikcentimeter	<i>cc</i>	Meterkilogramm	<i>mk</i>
Tonne (1000 k)	<i>t</i>	Pferdestärke	<i>Pf.</i>

I. Gruppe.

Chemische Fabrikindustrie.

Alkoholpräparate und organische Säuren.

Verfahren zur Darstellung von Alkohol aus Acetylen der Société Jay & Cp. (D. R. P. Nr. 149 893) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Gemische von Acetylen und Wasserstoff unter starker Abkühlung mit Ozon behandelt. — Es wurden z. B. zur Reaction 45,6 l Acetylen, 173 l Wasserstoff, 540 l Sauerstoff (ozonisirt) eingeleitet. Das austretende Gas bestand aus 491 l Sauerstoff, welcher frei von Acetylen und Wasserstoff war. Das Condensat wurde mit Natriumcarbonat neutralisirt und der fractionirten Destillation unterworfen, wobei die Temperatur zuerst zwischen 20 bis 55° schwankt, sie steigt aber bald und verweilt einige Zeit bei 80 bis 83°, um alsdann höher zu steigen. Man unterbricht sodann die Operation, da man annehmen kann, den grössten Theil des Alkohols gewonnen und von den Verunreinigungen getrennt zu haben. Das bei niederer Temperatur gewonnene Destillat enthält im Wesentlichen Aldehyd, welcher daraus in der Kälte durch Ammoniak als Aldehydammoniak in Krystallen abgeschieden wird. Letztere liefern wieder bei der Behandlung mit Schwefelsäure Aldehyd. — Aus dem bei 80 bis 83° übergegangenen Destillat, welches jedoch noch nach Aldehyd riecht, lässt sich mit Ammoniak kein Aldehyd mehr abscheiden. Dieses Destillat wurde daher mit Natriumbisulfit im Vacuum destillirt. Das übergehende Destillat zeigt ein spec. Gewicht von 0,804 bei 0° und einen Siedepunkt von 78 bis 79,5°, ist brennbar und gibt mit Natriumcarbonat und Jod die für Alkohol bekannte Jodoformreaction. Die Ausbeute war etwa viermal geringer als die theoretische.

Amylalkohole aus Fuselöl. Nach W. Marckwald (Ber. deutsch. 1904, 1038) enthält Amylalkohol aus Kartoffel- oder Getreidefusel  l durchschnittlich 20 Proc. Isoamylalkohol, während der aus Melassefusel  l gewonnene Amylalkohol allgemein aus einem Gemenge von etwa gleichen Theilen Isoamylalkohol und d-Amylalkohol besteht. Um aus diesem Alkoholgemisch nur den optisch-activen Alkohol bequem zu gewinnen, sättigt man das Gemenge der Amylalkohole unter Abkühlung mit Eiswasser mit Chlorwasserstoff und erhitzt es dann im

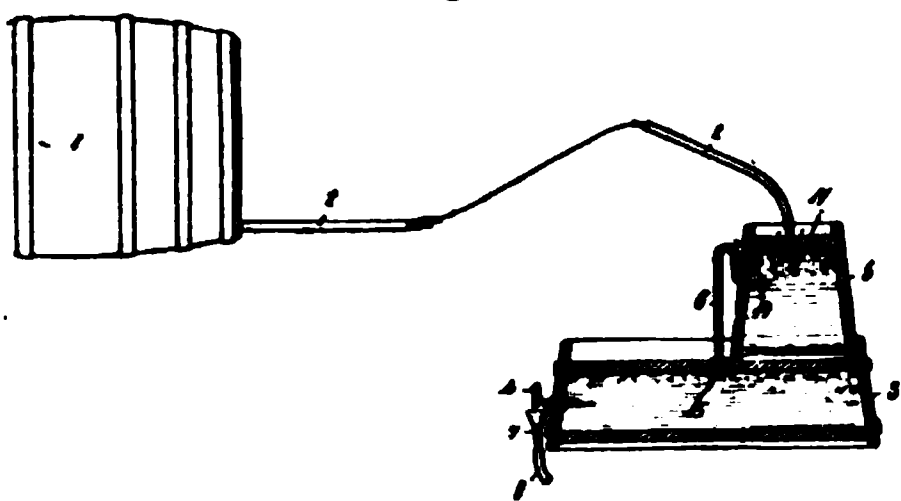
Autoclaven 5 Stunden lang auf 110° . Aus dem Reactionsproduct erhält man durch fractionirte Destillation 35 bis 40 Proc. vom Gewichte des angewandten Alkohols zurück. In diesem beträgt das Verhältniss von activem zu inactivem Alkohol etwa 4:1. Von diesem Gemenge ausgehend, stellt man die 3-Nitrophthal-1-amylestersäure her und scheidet die active Verbindung durch fractionirte Krystallisation rein ab.

Amylalkohol des Handels ist nach R. Locquin (Bull. chim. 31, 599) ein Gemisch von Isoamylalkohol und activem Methyl-2-butanol-1 in wechselnden Mengen.

Gährungsamylalkohol. Nach A. Kailan (Monat. Chem. 24, 533) war ein bei 129 bis 130° siedender Melasseamylalkohol ein Gemisch von Methyldiäthylalkohol und Isopropyläthylalkohol. Maisamylalkohol bestand ausschliesslich aus Isopropyläthylalkohol und siedete bei 121 bis 128° . Kartoffelamylalkohol bestand zu $\frac{3}{4}$ aus diesem Alkohol. So zusammengesetzt ist auch der bei 130 bis 131° siedende Handelsamylalkohol, der Rest besteht aus dem Bémont'schen Methyldiäthylalkohol.

Vorrichtung zum selbstthätigen Berieseln von Essigbildnern mit jeweils kleinen Mengen von Essiggut in kurzen Zeitabschnitten mittels weiter Heberrohre. Nach E. Thum (D. R. P. Nr. 141 723) wird zwischen das Lagerfass 1 (Fig. 1), welches die Gesamtmenge des für eine Gruppe von Essigbildnern nöthigen Essiggutes

Fig. 1.



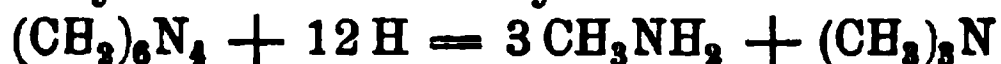
enthält, und die auf den einzelnen Essigbildnern dieser Gruppe angebrachten kleineren Hebergefässe ein grösseres Sammelheberfässchen 5 mit dem unter ihm befindlichen Vertheilergefäss 3 derartig eingeschaltet, dass sich das aus Fass 1 stetig abfliessende Essiggut in dem Gefäss 5 ansammelt und nach erfolgter Füllung dieses Gefässes

aus dem Heber 6 auf einmal in starkem Strahl in den Vertheiler 3 abfliesst. An diesem ist eine den Essigbildnern entsprechende Anzahl von Auslaufröhrchen 4 angebracht, welche das Essiggut ebenso rasch wieder in die Hebergefässe und durch deren gleich rasche Füllung und Entleerung in die Drehkreuze der einzelnen Essigbildner überführen.

Verfahren zur Herstellung von Acetylchlorid von A. Wohl (D. R. P. Nr. 151 864) ist dadurch gekennzeichnet, dass Calcium- oder Baryumacetat mit Sulfurylchlorid vermahlen wird. — 100 k scharf getrockneter Graukalk von etwa 80 Proc. Gehalt werden in eine geschlossene bez. mit Rückfluss versehene Kugelmühle gegeben und 50 l Sulfurylchlorid so langsam zufließen gelassen, dass die Erwärmung nicht zu stark wird; alsdann wird die Masse vermahlen. Die Masse wird

entleert und extrahirt, z. B. mittels Kohlenwasserstoffs, oder sie wird aus der Kugelmühle, die dabei stillgestellt werden kann, abdestillirt. Dabei kann durch eine Colonne zugleich Acetylchlorid von etwa überschüssigem Sulfurylchlorid bez. geringen Mengen Anhydrid getrennt werden.

Verfahren zur Darstellung von Aminen der Fettreihe auf elektrolytischem Wege der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 148 054) ist dadurch gekennzeichnet, dass man entweder die Condensationsproducte von aliphatischen Aldehyden mit Ammoniak in ammoniakalischer oder neutraler Lösung elektrolysirt, oder die Gemische der Aldehyde mit Ammoniak oder Ammonsalzen elektrolysirt. — Zur Reduction von Hexamethylen-tetramin zu Methylamin und Trimethylamin



füllt man den durch ein Diaphragma getrennten Kathoden- und Anodenraum einer elektrolytischen Zelle mit einer Lösung von Natriumsulfat, löst in der Flüssigkeit 140 g Hexamethylen-tetramin auf und elektrolysirt mittels Bleielektroden bei einer Stromdichte von 3 Amp. auf 1 qc, wobei die Spannung etwa 3,5 Volt beträgt. Das auf der Kathodenseite entstehende Alkali wird durch fortwährendes Zutropfenlassen von verdünnter Schwefelsäure neutralisirt. Die Temperatur hält man durch Kühlung auf etwa 20°. Ist die berechnete Menge Strom durchgegangen, so wird unterbrochen und durch Destillation mit überschüssigem Alkali das gebildete Methylamin und Trimethylamin abdestillirt. Die Trennung des Methylamins von dem Trimethylamin geschieht dann auf die bekannte Weise. — Oder man füllt Anoden- und Kathodenraum mit einer Lösung von chlorfreiem Ammonsulfat und setzt der Lösung 140 g Hexamethylen-tetramin zu, schliesst den Kathodenraum, welcher ein Gasableitungsrohr nebst Rührwerk besitzt, luftdicht ab und elektrolysirt. Die Ausbeute ist die gleiche wie vorher. — Oder man füllt Anoden- und Kathodenraum mit einer Lösung von chlorfreiem Ammonsulfat, lässt soviel Formaldehydlösung zutropfen, dass immer ein Ueberschuss davon auf der Kathodenseite vorhanden ist und elektrolysirt.

Zur Herstellung von Lösungen der Titansäure in Milchsäure presst C. Dreher (D. R. P. Nr. 149 577) frisch gefällte Titansäure von dem grössten Ueberschuss an Wasser aus, teigt die Paste, z. B. 232 Th., enthaltend 80 Th. Titansäureanhydrid (TiO_2), an: 1. für die Darstellung von Titansäurealkalilactat mit 360 Th. Milchsäure 50proc. und 360 Th. Milchsäure 50proc., zuvor mit Natronlauge neutralisirt, 2. für die Darstellung von Titansäureerdalkalilactat mit 360 Th. Milchsäure 50proc., worin man warm 308 Th. milchsauren Kalk (krystallisirt) $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Ca} + 5 \text{H}_2\text{O}$ löste. — Die trüben Mischungen werden unter Rühren bis zur Sirupdicke eingedampft und noch weiter erwärmt, bis die Masse klar und vollkommen wasserlöslich geworden ist. Diese sauer reagirenden Producte sind sehr hygroskopisch. — Zur Herstellung der neutralen Lactate aus den sauren Lactaten wurde das aus 232 Th. Titansäurepaste, enthaltend 80 Th. Titansäureanhydrid (TiO_2),

360 Th. Milchsäure 50proc. und 360 Th. Milchsäure 50proc. als milchsaures Natron erhaltene Product in Wasser gelöst und dann langsam unter Rühren eine 10proc. Natronlauge einlaufen gelassen, bis die Lösung gegen Lakmus neutral reagirte. Es wurden bis zu diesem Punkte 410 Th. Lauge oder 41 Th. NaOH gebraucht, als fast genau so viel als nöthig ist, um die Hälfte der vorhandenen freien Milchsäure zu sättigen. Es dürfte in der Lösung sich also ein Lactat von der Formel befinden $\text{TiO}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3\text{M}_3$. Die Lösung wurde wieder eingedampft bis zur Sirupdicke; das erhaltene Product reagirte nun wieder sauer. Es wurde nun wieder in Wasser gelöst, nochmals 390 Th. Natronlauge 10proc. entsprechend 39 Th. NaOH zugesetzt, also im Ganzen nun so viel, als nach der Berechnung zur vollkommenen Neutralisation der angewendeten Milchsäure mit Natronlauge nöthig wäre. Die Lösung wurde auf Zusatz von etwa $\frac{1}{3}$ dieser Laugenmenge alkalisch und trübte sich von ausgeschiedener Titansäure; beim Eindampfen der Lösung und Erwärmen in dieser concentrirten Form wurde die Masse aber wieder klar. Es wurde schliesslich eine neutral reagirende, in Wasser leicht lösliche, sirupöse Masse erhalten, deren Lösung auf Zusatz von weiterem Alkali die Titansäure aber in grosser Menge ausfallen lässt, welche Ausscheidung auch beim Wiedereindampfen nicht mehr sich löst. Nach der Menge der verbrauchten Substanzen zu schliessen, liegt ein Lactat von der Formel $\text{TiO}_2 \cdot (\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_4\text{M}_4$ vor.

Zur Herstellung von Antimonlactaten werden nach R. Mayer (D. R. P. Nr. 148 069) in einem Schüttelapparat mit Luftzufuhr Lösungen der Gährungsmilchsäure mit Antimonpulver unter allmählichem Zusatze der gewünschten Base in Form des Hydrates oder Carbonates so lange behandelt, als noch ein Ansteigen des Antimongehaltes der Lösung analytisch nachweisbar ist. Man findet hierbei für jede Concentration der freien Milchsäure und des Alkali- oder Erdalkalilactates einen maximalen Antimongehalt der Lösungen, der weiterhin nur von der Temperatur abhängt. — Es wurde neben den dieselbe empirische Formel aufweisenden Kalium- und Calciumsalzen das bekannte Doppellactat des Natriums von der Formel $\text{SbO}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{NaC}_3\text{H}_5\text{O}_3)$ hergestellt. — In einem Schüttelapparat mit Luftzuführung von etwa 10 hl Flüssigkeitsaufnahmefähigkeit wurde eine saure Natriumlactatlösung von nachstehender Zusammensetzung zu überschüssigem Antimonpulver eingefüllt: im Liter 125 g Milchsäure, zum Theil neutralisirt mit 42 g calcinirter Soda auf jeden Liter. Unter Schütteln und Luftzufuhr bei etwa 20° nimmt diese Lösung in 4 bis 5 Stunden die erreichbare maximale Antimonmenge von etwa 57 g Sb_2O_3 im Liter auf. Sowohl diese Lösung des Natriumantimonlactates als auch der übrigen Doppellactate sind der Hydrolyse unterworfen; beim Verdünnen der Doppellactate mit Wasser scheidet sich ein antimonhaltiger Niederschlag aus, geringe Mengen von Milchsäure bringen ihn wieder in Lösung. Die Lösung wird nach der Filtration durch Filterpressen im Vacuum bei möglichst niedriger Temperatur und Druck so lange eingedampft, als noch Dampfbildung erfolgt

(bis etwa 50° B.). Die sirupdicke Lösung wird alsdann mit Krystallen von früherer Arbeit geimpft zur Beschleunigung der sehr langsamen Krystallisation. Es scheiden sich rosettenförmige Krystallnadeln ab, bis schliesslich die ganze Lösung zum Krystallbrei erstarrt. Dieser wird unter Pressen von der anhängenden Mutterlauge befreit, bez. bei niedrigerer Temperatur bei 20 bis 30° getrocknet, wobei er zu trockenen, an der Luft beständigen Stücken zusammenbackt. Die Zusammensetzung dieser trockenen Stücke ist: Sb_2O_3 32 Proc.; Na_2O 11,8 Proc.; gesamt $\text{C}_8\text{O}_3\text{H}_6$ 57,5 Proc. — Die Verbindungen sollen für Färbereizwecke werthvoll sein.

Antimondoppellactate bespricht theoretisch B. Moritz (Z. angew. 1904, 1143).

Salze des Antimons mit organischen Säuren. Nach E. Jordis (Z. angew. 1904, 41 u. 330) können die Reactionen, die zum Brechweinstein führen, durchaus nicht auf die Weinsäure oder die Oxy-säuren beschränkt werden, sondern sind allgemeiner Art. Damit verliert die Sonderstellung, welche die Stibiosalze der Oxy-säuren einnehmen, ihre Berechtigung.

Elektrolytische Darstellung von Bromoform. E. Müller und R. Löbe (Z. Elektr. 1904, 409) untersuchten das Verfahren von Coughlin zur Herstellung von Bromoform durch Elektrolyse einer Lösung von Bromkalium in Gegenwart von Aceton. Die nachgewiesenen Verluste sind nicht nur durch Bromatbildung zu erklären.

Elektrolytische Herstellung von Jodoform aus Aceton. Nach J. E. Teeple (J. Amer. 26, 93) muss man das bei der Elektrolyse entstehende KOH neutralisiren. Leitete man CO_2 ein, so erhielt man eine Ausbeute von 89 Proc., durch Neutralisation mit HCl 90 Proc., durch eine solche mit HJ 96 Proc. Eine noch bessere Methode ist aber die Neutralisation mittels Jod. Es entsteht KJO nach der Formel



und Hypojodit mit Aceton geht in Reaction nach der Formel



Dabei entsteht wieder KOH, man muss wieder Jod zusetzen; die nöthige Jodmenge ist gleich $\frac{1}{3} + \frac{1}{9} + \frac{1}{27}$ u. s. w., d. h. $= \frac{1}{2}$. Man muss also halb so viel Jod hinzusetzen, als durch den elektrischen Strom abgeschieden wird. Auf folgende Weise erhält man eine gute Ausbeute: 225 cc Wasser, 25 g KJ, 2 cc Aceton wurden 65 Minuten lang mit einer Anodenstromdichte von 2 Amp. elektrolysiert, 1,56 g Jod wurden so hinzugefügt, dass die Lösung immer schwach gefärbt blieb. In dem Voltameter war 1 g Cu abgeschieden, entsprechend 2,06 g Jodoform. Das hinzugefügte Jod müsste 0,80 g mehr Jodoform geben, im Ganzen müssten also 2,86 g entstehen; 2,70 g wurden erhalten, entsprechend einer Stromausbeute von 94,4 Proc. Die beste Ausbeute erhält man mit 1 bis 2 Amp. auf 1 qc. Wenn man die Lösung rührt, erhält man aber auch mit 6 bis 8 Amp. auf 1 qc noch 89 bis 91 Proc.

Zur Bestimmung des Methylalkohols im Formaldehyd empfiehlt H. Bamberger (Z. angew. 1904, 1246) mit Natriumbisulfit zu condensiren.

Zur Herstellung von Acetylentetrachlorid leitet das Consortium für elektrochemische Industrie (D. R. P. Nr. 154 657) in das aus Antimonpentachlorid und Acetylen erhaltene Product Chlor ein, von welchem auf jedes vorhandene Mol. Acetylen bis zu 4 At. gebunden werden unter Bildung von Acetylentetrachlorid und Rückbildung von Antimonpentachlorid. Dann wird in dieselbe Flüssigkeit wiederum Acetylen, darauf Chlor eingeleitet u. s. w.; schliesslich erhält man so bei genügender Chlorzufuhr ein Gemisch aus Antimonpentachlorid, Acetylentetrachlorid nebst geringer Menge von Substitutionsproducten des letzteren Körpers. Auch bei sehr weitgehender Verdünnung des Antimonpentachlorides durch das entstandene Acetylentetrachlorid gehen die Reactionen mit brauchbarer Geschwindigkeit vor sich. — Zur Isolirung des Acetylentetrachlorides kann man das Antimonpentachlorid zersetzen, z. B. durch Salzsäure. Zweckmässiger unterwirft man aber das Reactionsgemisch einer langsamen fractionirten Destillation, wobei das Antimonpentachlorid grösstentheils das Chlor theils als entweichendes Gas, theils unter gleichzeitiger Chlorirung des Acetylentetrachlorides zu Penta- bez. Hexachloräthan abspaltet und in Antimontrichlorid übergeht, welches in Folge seines hohen Siedepunktes (220°) leicht von dem bei 146° siedenden Acetylentetrachlorid zu trennen ist. — Das Acetylentetrachlorid eignet sich wegen seiner Billigkeit z. B. zur Fett-extraction, zum Lösen von Harzen, Oelen u. s. w.

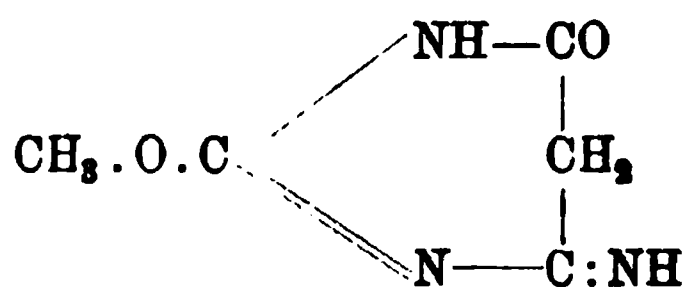
Darstellung von Cyanacetylcyanamid. Nach Angabe der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 151 597) reagiren die in der Methylengruppe durch Metalle substituirten Cyanessigester, wie Natrium- oder Kaliumcyanessigester, sehr glatt mit Cyanamid unter Bildung von Alkalimetallverbindungen des Cyanacetylcyanamids



Dieses Product ist von grossem technischen Werth, da es als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Pyrimidinderivaten dienen kann. — 32 g Natrium werden in 350 cc absolutem Alkohol gelöst und mit 160 g Cyanessigsäureäthylester versetzt. Zu dem so erhaltenen Natriumcyanessigester werden 60 g Cyanamid allmählich zugegeben. Nach längerem Stehen erstarrt das Reactionsgemisch zu einem Krystallbrei, welcher das Natriumsalz des Cyanacetylcyanamids in fast reinem Zustande darstellt. Um daraus die freie Verbindung zu erhalten, säuert man die wässerige Lösung des Salzes mit verdünnter Schwefelsäure an und zieht sie darauf mit Aether aus. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt das Cyanacetylcyanamid in prismatischen Krystallen von Fp. 93° (unter Zersetzung). Es ist in Alkohol, Aether und Wasser leicht löslich. Die Verbindung besitzt stark saure Eigenschaften und bildet mit 1 Mol. Alkali neutral reagirende salzartige Verbindungen, die das Alkali in der Me-

thylengruppe enthalten. — Oder 99 g Cyanessigsäuremethylester werden in eine Auflösung von 39 g Kalium in 350 cc absolutem Alkohol eingetragen und dann zu dem so erhaltenen Kaliumcyanessigsäuremethylester 42 g Cyanamid zugegeben. Die Reaction verläuft wie angegeben. Das Cyanacethylcyanamid wird in derselben Weise isolirt.

Verfahren zur Darstellung von 2-Alkyloxy-*pyrimidin*derivaten derselben Farbenfabriken (D.R.P. Nr. 155 732) besteht darin, dass man Isoharnstoffalkyläther auf die in der Methylengruppe durch Metalle substituirten Derivate der Cyanessigester einwirken lässt. — Zu einer Lösung von 32 g Natrium in 500 cc absolutem Methylalkohol gibt man 75 g salzsauren Isoharnstoffmethyläther und sodann 75 g Cyanessigsäureäthylester. Die Hälfte des Natriums wird zum Freimachen des Iminoäthers verbraucht, während der andere Theil unter Bildung von Natriumcyanessigester mit dem Isoharnstoffmethyläther reagirt. Nach 24stündigem Stehen wird der Methylalkohol auf dem Wasserbad abdestillirt und der Rückstand mit Essigsäure schwach angesäuert. Das neue *Pyrimidin*derivat der Formel



krystallisirt aus heissem Wasser oder Alkohol in farblosen Nadeln vom Fp. 228 bis 229°. Es ist in Alkalien, Säuren, Alkohol, siedendem Wasser leicht löslich, schwer löslich in kaltem Wasser. — Oder zu einer Lösung von 39 g Kalium in 1500 cc Alkohol werden 120 g Cyanessigsäureäthylester und 90 g Isoharnstoffäthyläther hinzugegeben. Nach 24 Stunden langem Stehen wird der Alkohol auf dem Wasserbad abdestillirt und das Reactionsproduct mit Essigsäure angesäuert. Der aus Wasser umkrystallisirte neue Körper zeigt den Fp. 247°. Seine sonstigen physikalischen Eigenschaften sind denjenigen des methyilirten Products ganz ähnlich.

Cyanverbindungen.

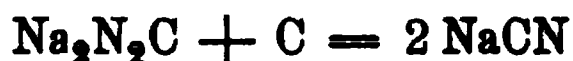
Zur Darstellung von Alkalicyanamid lässt die Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Rössler (D.R.P. Nr. 148 045) Kohle oder kohlenstoffhaltige Materialien bei einer Temperatur, welche unterhalb der Bildungstemperatur des entsprechenden Cyanalkalis liegt, auf Alkalamid einwirken. — Man bringt auf bekannte Weise dargestelltes Natriumamid in einem geeigneten Gefäss zum Schmelzen und trägt bei etwa 380° Kohle ein. Sofort beginnt unter lebhafter Wasserstoffentwicklung die Reaction. Da der Schmelzpunkt des Natriumcyanamids bei etwa 550° liegt, so muss in dem Maasse, wie sich das Cyanamid bildet, die Temperatur erhöht werden, bis sie zuletzt auf

zwischen 550° und 600° steigt. — Man schmilzt Natrium in einem Tiegel, bringt die zur Bildung des Cyanamids nöthige Menge Kohle in das geschmolzene Natrium und leitet in die geschmolzene Masse Ammoniak ein. Beginnt man bei einer Temperatur von 400° und steigert diese allmählich nur bis wenig über den Schmelzpunkt des Cyanamids, so wirkt die Kohle sofort auf das Alkaliamid in dem Maasse, wie es sich bildet, ein, und es wird bei dem Process lediglich Cyanamid und kein Cyanid, und zwar in dem angeführten Falle Dinatriumcyanamid gebildet. Ebenso wie Natrium können die anderen Alkalimetalle verwendet werden, wobei die einzuhaltenden Temperaturgrade sich entsprechend ändern. — An Stelle von fester Kohle kann man in allen Fällen auch flüssige oder gasförmige kohlenstoffhaltige Körper verwenden, welche in das geschmolzene Alkaliamid oder Alkalimetall eingeblasen werden. — An Stelle des reinen Alkalimetalles kann man selbstredend auch eine Legirung desselben, z. B. eine Blei-Natriumlegirung, verwenden.

Darstellung von Cyanalkalien aus Alkalimetall, Ammoniak und Kohle. Nach Angabe derselben Scheideanstalt (D. R. P. Nr. 148 046) beginnt die Bildung von Cyanamid aus Alkaliamid:



bereits bei 350° und ist bei 400° schon äusserst lebhaft. Man kann also, um den im Hauptpatent 126 241 angestrebten Vorthail zu erreichen, nämlich das aus Natrium und Ammoniak gebildete, bei der zur Cyanidbildung nothwendigen Temperatur leicht zersetzliche Natriumamid durch sofortige Ueberführung in Cyanamid vor der Zersetzung zu schützen, auch in der Weise vorgehen, dass man das dort empfohlene Vorschlagen von Cyanid ganz oder theilweise fortlässt und nur im ersten Theil des Processes die Temperatur so niedrig hält, dass sich zwar noch kein Cyanid bilden kann, dass aber alles sich bildende Natriumamid im Entstehen mit Hilfe der vorhandenen Kohle sofort in Cyanamid übergeführt wird. In dem Maasse, wie sich Cyanamid bildet, muss die Temperatur entsprechend dem höheren Schmelzpunkte dieses Körpers langsam bis auf schliesslich etwa 600° erhöht werden. Doch ist auch bei dieser Temperatur im Gegensatz zu der für die directe Cyanidbildung nothwendigen, weit höheren Temperatur noch kein wesentlicher Verlust durch Zersetzung von Alkaliamid zu befürchten. Erst wenn alles Natrium in Cyanamid umgewandelt und nun so vor Verlusten geschützt ist, wird die Temperatur so weit erhöht, dass nach der bekannten Drechsel'schen Reaction



die Umwandlung in Cyanid eintritt. — An Stelle von Kohle in fester Form, z. B. Holzkohle, können auch andere kohlenstoffhaltige Körper, welche den Kohlenstoff mechanisch oder chemisch gebunden halten und diesen im Sinne obiger Reactionen abzugeben im Stande sind, verwendet werden. — Es werden z. B. in einem auf etwa 500° erwärmten Tiegel 70 k trockene Holzkohle eingetragen, hierauf ein langsamer Ammoniak-

strom eingeleitet, um die Kohle unter Luftabschluss auszuglühen. Nachdem dies geschehen, kommen 115 k metallisches Natrium zu den Kohlen. Das Gemisch wird nunmehr auf etwa 530° erhitzt und dann Ammoniak in starkem Strom eingeleitet. Nachdem ungefähr 20 k Ammoniak aufgenommen sind, wird die Temperatur auf 550 bis 560° gesteigert und gegen Ende kann die Temperatur auf 600° steigen. Wenn insgesamt 85 k Ammoniak absorbiert sind, ist alles Natrium in Natriumcyanamid übergeführt, zu dessen Umwandlung in Cyanid die Temperatur bis gegen 800° erhöht werden muss. Ist dieser Punkt erreicht, so besteht der Tiegelinhalt aus reinem Cyanid neben etwas überschüssiger Kohle, die auf bekannte Weise vom Cyanid getrennt wird. Bei dieser Arbeitsweise kann das reine Natriummetall ersetzt werden durch eine Natriumlegirung, z. B. im obigen Falle durch 575 k einer 20proc. Natriumbleilegirung. — An Stelle von Natrium bez. Natriumlegirung können auch andere Alkalimetalle Verwendung finden. — Anstatt die Kohle in fester Form einzufüllen, kann man sie auch in fein vertheilter Form, z. B. als gemahlene Holzkohle oder als Russ mit dem Ammoniakstrom in das Metallbad einblasen.

Nach dem fernerem Zusatz (D. R. P. Nr. 149 687) reagiren selbst flüchtige kohlenstoffhaltige Verbindungen auf gerade geschmolzenes, also etwa 120° zeigendes Natriumamid gegossen, heftig damit, indem in allen Fällen *Dynatriumcyanamid* entsteht. In dieser Weise reagiren z. B. Benzin, Benzol, Alkohol u. s. w. Natürlich zeigen dampf- oder gasförmig durch geschmolzenes Natriumamid geleitete Kohlenstoffverbindungen das gleiche Verhalten. — 200 k Natriummetall (an dessen Stelle man auch die äquivalente Menge einer Natriumlegirung, z. B. einer Bleinatriumlegirung, nehmen kann) werden eingeschmolzen und auf etwa 400° erhitzt. In dieses Metallbad wird in raschem Strom ein Gasgemisch aus Ammoniak mit der äquivalenten Menge Acetylen geleitet (auf 34 Th. Ammoniak kommen 13 Th. Acetylen). Mit fortschreitender Operation muss man mit der Temperatur allmählich in die Höhe gehen bis zu 550°. Obiges Metall ist in etwa 12 Stunden in Natriumcyanamid übergeführt. Ist dieser Punkt erreicht, so wird die Temperatur gesteigert bis auf etwa 750 bis 800° und nunmehr die berechnete Menge Kohle entweder in fester oder gasförmiger Form zugeführt behufs Ueberführung des Cyanamids in Cyanid. — Anstatt Acetylen können natürlich auch andere gasförmige oder auch vergasbare flüssige oder feste Kohlenwasserstoffe verwendet und dieselben in geeigneter Form zunächst dem Metallbad und im zweiten Theil des Processes dem Cyanamid behufs Umwandlung in Cyanid zugeführt werden. — Beim Zusammentreffen von Acetylen mit Natrium bei etwa 400° wird das Acetylen in seine Bestandtheile gespalten; es entweicht Wasserstoff und fein vertheilter Kohlenstoff scheidet sich ab. In Folge seiner feinen Vertheilung reagirt der Kohlenstoff äusserst leicht mit dem jeweils gebildeten Natriumamid unter Bildung von *Dinatriumcyanamid*, so dass während dieser ersten Phase des Processes nie Kohlenstoff im Ueberschuss vorhanden ist.

Verfahren zur Darstellung von Cyaniden der Ampère Electrochemical Comp. (D. R. P. Nr. 149 594) ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine Mischung von Carbid und grob gekörntem Koks der Hitze eines elektrischen Ofens aussetzt, wodurch das Carbid zum Schmelzen gebracht wird und die Kokssteilchen umhüllt und hierauf die Masse unter Abkühlen derselben unter den Schmelzpunkt des Carbids, so weit, dass das Carbid gerade erstarrt, in ihrem porösen Zustande mit

Stickstoff behandelt. —

Die Hauptachse *a* (Fig. 2 und 3) des Ofens ruht in den Lagern *b* und trägt mittels Speichen *c* einen Radkranz *d*, welcher die innere Hälfte einer ringförmigen Trommel bildet. Die äussere Hälfte dieser Trommel ist durch entsprechende, abnehmbare Deckel *e* gebildet. Diese Deckel werden auf der einen Seite des Ofens dem Radkranze angefügt und auf der anderen Seite wieder abgenommen, so

bald sich das Rad so weit gedreht hat. Zwei Kohleelektroden *f* und *g* sind mit entsprechenden Stromzuleitungsvorrichtungen versehen. Zum Betriebe des Ofens ist ein Motor *i* vorgesehen, der durch ein entsprechendes Vorgelege *k, l, m* die Achse *a* dreht. Röhren *n* verbinden die Trommel mit dem hohlen Theile *o* der Achse *a*, welche Hölzung wiederum durch ein Rohr *p* mit einem unter Druck stehenden Stickstoffbehälter *q* verbunden ist. Um den Stickstoffzufluss

von dem nicht mit Carbidmaterial versehenen Theile der Trommel abzuschneiden, ist eine Verlängerung *r* der Röhre *p* angebracht, oder es können auch in den Röhren *n* geeignete Ventile *s* angebracht sein, welche durch Auftreffen von Armen *t* auf Vorsprünge *u* der Stangen *v* geöffnet und geschlossen werden können. Dennoch wird dem Carbidmaterial *w* innerhalb der Trommel binnen kurzer Zeit nach der Bildung des Carbids in entsprechender Weise Stickstoff zugeführt. Diese Stick-

Fig. 2.

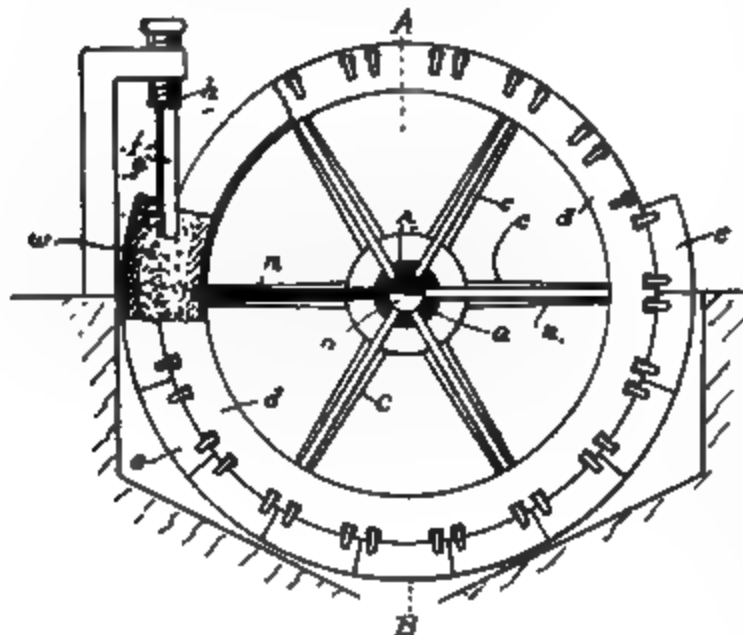


Fig. 3.

i.

stoffzufuhr hält an, während das gebildete Carbid unter seinem Schmelzpunkt abkühlt, und wird erst abgeschnitten, wenn das Carbid die gewöhnliche Temperatur erreicht hat. Da die Stickstoffeinwirkung nur dann gute Ergebnisse zeitigt, wenn das Carbid unter seinem Schmelzpunkt abgekühlt ist, so ist es von Wichtigkeit, dass das Material in mehr oder weniger porösem Zustande erhalten wird, da es, wenn es geschmolzen bliebe, für den Stickstoff undurchdringlich wäre. — Um die Kosten der Sonderherstellung von Baryumcarbid für den Gebrauch in diesem Verfahren zu vermeiden, wird das Rohmaterial zur Einführung in den Drehofen aus einer Mischung von Baryumcarbonat und Baryumhydrat hergestellt, mit einer genügenden Menge von Kohle, um Carbid herzustellen, ferner einem Ueberschuss von grobkörnigem Koks, um der Masse den nöthigen Grad von Porosität zu geben, von der die lohnende Gewinnung von Cyanid abhängig ist. Es wird vorübergehend poröses Baryumcarbid zwischen den Elektroden gebildet, welches während der Abkühlung und Gasdurchleitung in das Cyanid übergeht, da der Stickstoff während der Drehung des Ofens stetig durch die Masse des porösen Carbids nach oben steigt. Durch diesen Vorgang findet in dem Drehofen eine gleichzeitig und stetig fortschreitende Bildung von Carbid und dessen Umformung in das Cyanid statt.

Verfahren zur Darstellung von Cyanwasserstoff durch Ueberleiten von Ammoniak und flüchtigen oder gasförmigen Kohlenstoffverbindungen über eine erhitzte Contactsubstanz von H. Ch. Wolterck (D. R. P. Nr. 151 130) ist dadurch gekennzeichnet, dass die aufeinander einwirkenden Gase in völlig trockenem Zustande und bei gleichzeitiger Anwesenheit von freiem Wasserstoff verwendet werden. Es wurde nämlich gefunden, dass, wenn man dafür Sorge trägt, dass die verwendeten Gase absolut trocken sind und weiterhin die Gasgemische stets freien Wasserstoff enthalten, die Reaction schon bei einer verhältnissmässig niedrigen Temperatur vor sich geht und die Ausbeute so erhöht wird, dass fast sämmtlicher im Ammoniak enthaltener Stickstoff in das Cyanradical übergeht. Werden die Gase nicht trocken angewendet, so findet nur eine unvollständige Reaction statt. Man leitet also trockenes, gasförmiges Ammoniak und eine flüchtige oder gasförmige Kohlenstoffverbindung zusammen mit Wasserstoff über ein geeignetes katalytisches Mittel, z. B. stark erhitzten platinirten Bimsstein. Die Temperatur, auf welche man das Contactmittel erhitzen muss, schwankt mit der Natur der angewendeten Kohlenstoffverbindung. So verlangt z. B. Kohlenstoffdioxyd eine höhere Temperatur als Kohlenstoffmonoxyd, Benzin eine höhere als Acetylen, Aethylalkohol eine höhere als Methylalkohol u. s. w. Bei Anwendung von Kohlenoxyd muss der platinirte Bimsstein etwa bis zur hellen Rothglut erhitzt werden. Die Gase werden vor Eintritt in die Reaktionskammer oder -röhre sorgfältig getrocknet und miteinander vermischt. Man benutzt etwa gleiche Volumina Ammoniakgas der flüchtigen oder gasförmigen Kohlenstoffverbindung und Wasserstoff. Wassergas bildet ein geeignetes Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff und kann

daher mit Vortheil verwendet werden. Man benutzt alsdann etwa 1 Th. Ammoniakgas und 2 Th. Wassergas. Das bei der Reaction erhaltene Product, Cyanwasserstoff, kann im freien Zustande im Wasser absorbirt werden oder man absorbirt dasselbe in einer Lösung von Alkalihydrat oder indem man es über Alkalihydrat oder in bez. über ein anderes geeignetes Reagens leitet, wodurch man metallische Cyanide gewinnt.

Verfahren zur Darstellung von Cyanverbindungen aus Luftstickstoff, Kohle und Alkali oder Erdalkali von H. Mehner (D. R. P. Nr. 151 644) ist dadurch gekennzeichnet, dass ein geschmolzenes Metall oder eine glutflüssige Schlacke, welche zugleich das stickstoffbindende Alkali bez. Erdalkali enthält (z. B. eine wasserglashaltige Masse) durch den mit Generatorgas gespeisten und mit Kohle und Alkali bez. Erdalkali beschickten Reaktionsraum läuft und dem-

Fig. 4.

selben die erforderliche Wärme bringt. — Ein Schachtofen *i* (Fig. 4), welcher mit Kohle und Koks gefüllt ist, wird bei *c* mit Wind gespeist und bei *l* mit Wasserglas. Da dieses im Ofen durch die Kohlenasche verunreinigt wird, so nimmt es den Charakter einer alkalihaltigen Schlacke an; es kann daher von vornherein durch solche oder durch erdalkalische Schlacke ersetzt werden. Das Wasserglas wird in *i* bei oxydirendem Feuer hoch erhitzt und tropft durch den als kurzer Generator wirkenden Theil, der nur schwachen Wind hat, in den Reaktionsraum *b*, während die Verbrennungsgase bei *m* entweichen. In *b* bilden sich bei reducirender Atmosphäre und unter Deckung der verschwindenden

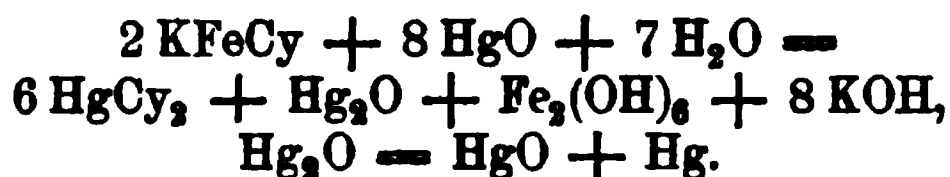
Wärmemenge durch das heisse Wasserglas Cyanverbindungen, die durch *a*, mit Kohlenoxyd und etwas überschüssigem Stickstoff gemischt, abströmen, während die noch immer heisse Schlacke sich bei *f* vom Koks trennt, im Vorherd gesammelt und bei *l* wieder aufgegeben wird. Dabei wird, um Erschöpfung von Alkali zu vermeiden, eine entsprechende Menge des letzteren z. B. in Form von Soda zugefügt.

Zur Herstellung von Cyaniden ist nach J. W. Swan und J. A. Kendall (D. R. P. Nr. 150 088) am vorderen Ende des Reaktionsgefäßes *1* (Fig. 5) an den abwärts geneigten Fortsatz oder Rohr *2* aus Nickel oder Kobalt ein Rohr *3* aus Stahl oder Nickelstahl angeschmolzen, so dass die Verbindungsstelle *4* eben noch innerhalb des von Wasserstoff durchströmten Mantelraumes oder so belegen ist, dass sie sich während des Betriebes der Vorrichtung Rothglühhitze ausgesetzt findet und vom Wasserstoff geschützt wird. Das Vorderende des Mantelraumes ist mit Ausnahme einer oder mehrerer für den Ausfluss des Wasserstoffes

belassener Oeffnungen durch eine Kopfplatte 5 abgeschlossen, die aus Nickel oder Kobalt hergestellt und mit einer Schutzplatte 7 aus gebranntem Thon o. dgl. abgedeckt ist. Die Auslassöffnung für den Wasserstoff kann als eine das Rohr 3 bez. dessen Verbindungsstelle 4 mit dem Fortsatz 2 umgebende ringförmige Oeffnung 6 gestaltet sein. An dieser ringförmigen Oeffnung verbrennt der ausströmende Wasserstoff an der Luft. In Folge dieser Anordnung kann der ganze Nickel- bez. Kobaltgehalt des Fortsatzes 2 auf Rothglut gehalten und wirksam durch bestreichenden Wasserstoff geschützt werden, so dass Zerfressen des Nickels bez. Kobalts ausgeschlossen bleibt. Das Rohr 3 aus Stahl oder Nickelstahl ist dem Zerfressen unter den Einflüssen, welche sich für den Fortsatz 2 der älteren Vorrichtung so schädlich erwiesen haben, nicht unterworfen und ermöglicht den Abfluss der Cyanidschmelze bei völliger Fernhaltung vom Mauerwerk. Auf das Ausflussende des Rohres 3 kann durch Schrauben oder in anderer geeigneter Weise eine Platte befestigt werden, welche die Cyanidschmelze niederwärts in ein untergestelltes Gefäss leitet (vgl. J. 1896, 499).

Fig. 5.

Zur Gewinnung von Cyanwasserstoff aus Eisen- cyanverbindungen werden nach W. Feld (D. R. P. Nr. 157 490) Ferroverbindungen, wie Ferrrocyankali oder Berlinerblau, vor der weiteren Behandlung alkalisch gemacht und mit Quecksilberoxyd oder einem Quecksilbersalz, am besten kochend, behandelt. Es entsteht dabei lösliches Quecksilbercyanid, während Eisenhydroxyd ausgeschieden wird. Die Quecksilbercyanidlösung wird von dem Eisenoxydschlamm getrennt und mit Säuren destillirt. Unter Entweichen von Cyanwasserstoff bildet sich das der Säure entsprechende Quecksilbersalz. — Der von der Quecksilbercyanidlösung getrennte Schlamm enthält ausser Eisenoxydhydrat noch das überschüssige Quecksilberoxyd sowie Quecksilberoxydul. Letzteres zerfällt beim Kochen in der alkalischen Flüssigkeit zum Theil in Quecksilberoxyd und metallisches Quecksilber, und zwar kann auf jedes Molecül Ferrrocyanwasserstoffsäure ein Atom metallisches Quecksilber entstehen:



Das bei der Destillation des Quecksilbercyanides gebildete lösliche Quecksilbersalz kann wieder zur Behandlung von alkalischen Eisencyanverbindungen benutzt werden. Das im Eisenoxydschlamm enthaltene Quecksilberoxyd dagegen muss von dem Eisenoxydhydrat getrennt werden. Dies geschieht durch Behandlung des Schlammes mit einer Lösung eines Haloidsalzes, am zweckmässigsten mit Magnesiumchlorid, wodurch das Quecksilberoxyd aufgelöst wird, während das Eisenoxyd ungelöst bleibt. Die geringe, im Rückstand verbleibende Menge metallisches Quecksilber kann aus dem Schlamm durch Destillation mit Kalk gewonnen werden. Leichter gelingt die Wiedergewinnung des ausgeschiedenen metallischen Quecksilbers, wenn man den Schlamm mit einem geeigneten Oxydationsmittel, z. B. mit Chlorkalk, behandelt. Hierdurch wird das Quecksilber in Quecksilberoxyd übergeführt, welches bei erneuter Behandlung mit Magnesiumchloridlösung unter Ausscheidung von Magnesiumhydroxyd in Lösung geht. Man kann auch die Oxydation des im Eisenoxydschlamm enthaltenen metallischen Quecksilbers vor der ersten Behandlung mit Magnesiumchlorid vornehmen, um dann in einer einzigen Operation das Gesamtquecksilber durch Magnesiumchlorid in Lösung zu bringen. — Einfacher wird die Wiedergewinnung der Quecksilberverbindungen aus dem Eisenoxydschlamm, wenn man ferricyanhaltige Massen verarbeitet. Es ist deshalb vorzuziehen, ferrocyanhaltige Massen zunächst in ferricyanhaltige Massen überzuführen, ehe man sie mit Quecksilberverbindungen behandelt. Bei Verarbeitung von ferricyanhaltigen Massen wird die alkalische Masse nach weiteren Zusatz einer alkalischen oder basischen Verbindung mit Quecksilberoxyd oder einem Quecksilbersalz bei Gegenwart von Wasser behandelt. Hierdurch geht das Gesamtcyan in Gestalt von Cyanquecksilber in Lösung, während der Ueberschuss der Quecksilberverbindung als Quecksilberoxyd in dem alkalischen Eisenoxydschlamm zurückbleibt. Die Quecksilbercyanidlösung wird von dem Schlamm getrennt und wie oben zur Gewinnung von Cyanwasserstoff verwendet. Der zurückbleibende Eisenoxydschlamm wird behufs Wiedergewinnung des Quecksilberoxydes mit einem der oben erwähnten Haloidsalze behandelt (am besten Magnesiumchloridlösung), wodurch das Gesamtquecksilber als Quecksilberchlorid in Lösung geht, während eine entsprechende Menge Magnesiumhydroxyd ausgeschieden wird. (Vgl. Bd. I, 45 u. 390.)

Gewinnung von Ferrocyanatrium. Die Administration der Minen von Buchweiler (D. R. P. Nr. 155 806) hat gefunden, dass das bei Zusatz von Chlornatrium zur Ferrocyancalciumlösung nach der Formel



entstehende Ferrocyanatrium sich von dem gleichzeitig entstehenden Chlorcalcium trennen lässt. Das entstehende Ferrocyanatrium lässt

sich aus der Lösung sowohl durch Krystallisation bei der Abkühlung als auch durch Ausscheiden beim Concentriren der Lösung gewinnen, während das gleichzeitig gebildete Chlorcalcium in Lösung bleibt und dadurch vom Ferrocyanatrium gut getrennt werden kann. Die Gewinnung und Trennung des Ferrocyanatriums geht auch aus dem Grunde gut von Statten, weil beim Eindampfen der Lösung eine Rückzersetzung des Ferrocyanatriums nicht eintritt. Je nach der Concentration der Lösung krystallisirt das Ferrocyanatrium bei gewöhnlicher Temperatur als auch bei bedeutend unter Null erniedrigter Temperatur aus. Wenn die angewendete Ferrocyancalciumlösung geeignet concentrirt ist, fällt ein entsprechender Theil Ferrocyanatrium direct bei Zusatz des Chlornatriums aus. Das Abscheiden durch Concentriren kann bei allen Temperaturen stattfinden, sowohl in der Siedehitze unter gewöhnlichem Druck als bei geringerer Temperatur durch Verdunsten oder beim Kochen unter vermindertem Druck im Vacuumapparat. Den geringen Procentsatz von Ferrocyanatrium, der sich zum Schluss aus der Lösung nicht ausscheiden lässt, gewinnt man zweckmässig durch Ausfällen, z. B. mit Kaliumchlorid.

Verfahren zur Herstellung von Blausäure bez. Cyaniden aus Ferrocyaniden durch Zerlegung derselben mittels einer Säure (z. B. Schwefelsäure) und Rückverwandlung des hierbei entstehenden unlöslichen Niederschlages von Ferrocyan-eisensalz in Ferrocyanidsalz durch Kochen mit Alkali, von Grossmann's Cyanide Patents Syndicate (D. R. P. Nr. 150 551), ist dadurch gekennzeichnet, dass dieses Kochen mit Alkali unter gleichzeitigem Durchleiten bez. Einwirkenlassen überschüssiger Luft geschieht, zum Zwecke, das unlösliche Ferrocyan-eisensalz vollkommen in zur Verarbeitung auf Blausäure geeignetes Ferrocyanid und damit das Ganze im als Ausgangsproduct benutzten Ferrocyanid enthaltene Cyan quantitativ in Blausäure bez. Cyanid umzuwandeln. — Die Umwandlung von Cyanwasserstoff in Cyankalium geschieht durch Absorption desselben in Kalilauge. Die Absorption ist vollkommen, so lange die Temperatur nicht zu hoch steigt und das Gleiche gilt von der Absorption in Natronlauge oder Kalkmilch. — Ferrocyanatrium geht die gleichen Reactionen wie Ferrocyankalium ein und Natriumhydrat wirkt in gleicher Weise auf Ferrocyan-eisennatrium, wie Kaliumhydrat. Behufs Rückverwandlung der unlöslichen Ferrocyan-eisenverbindung in lösliches Ferrocyanidsalz lässt man den Inhalt der Retorte, nachdem die Cyanwasserstoffsäure vollständig abdestillirt ist, in geeignete Behälter laufen und filtrirt die gebildete Alkalisulfatlösung von dem Niederschlag ab. Der Niederschlag wird alsdann mittels Soda neutralisirt und mit der äquivalenten Menge und etwa 5 Proc. Natronlauge oder Kalilauge im Ueberschuss versetzt. Er wird alsdann unter tüchtigem Umrühren auf geeignete Weise erhitzt, wobei man Luft durch die kochende Masse so lange hindurchbläst, bis eine gezogene Probe zeigt, dass der Niederschlag vollständig in gelöstes Ferrocyanidsalz umgewandelt ist. Die gebildete Ferrocyanidlösung wird von dem Nieder-

schlage abfiltrirt, mit irgend einer Säure genau neutralisirt und kann alsdann wieder in den Process eingeführt werden. (Vgl. J. Chemical 1904.)

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 153 358) wurde gefunden, dass ausser Alkalilauge auch Alkalicarbonatlösungen unter gleichzeitiger Mitwirkung von Luft eine quantitative Umwandlung des Ferrocyan-eisen-salzes in Ferrocyanidsalz herbeiführen. Kocht man das durch Zersetzung von Ferrocyanidsalz mit einer Mineralsäure gebildete unlösliche Ferrocyan-eisen-salz mit einer Lösung von Alkalicarbonat unter gleichzeitigem Durchleiten von Luft im Ueberschuss, so wird die unlösliche Cyanverbindung in kurzer Zeit in Ferrocyanidsalz übergeführt. Hierbei bildet sich stets rothes Eisenoxyd. Zur Zersetzung des Ferrocyan-eisen-salzes unter Mitwirkung von Luft im Ueberschuss bedarf man nur wenig mehr als die äquivalente Menge an Alkalicarbonat.

Verfahren zur Herstellung von Blausäure bez. Cyaniden aus Ferrocyaniden durch Zerlegung derselben mittels einer Säure, z. B. Schwefelsäure, und Rückverwandlung des hierbei entstehenden unlöslichen Niederschlages von Ferrocyan-eisen-salz (Everittsalz) in Ferrocyanidsalz über Berlinerblau, das durch Behandlung des Ferrocyan-eisen-salzes mit Oxydationsmitteln, wie Salpetersäure, Chromsäure, Eisenchlorid, Ferrisulfat u. s. w. gewonnen wird, von Grossmann's Cyanide Patent Syndicate (D. R. P. Nr. 156 397), ist dadurch gekennzeichnet, dass man diese Behandlung des Ferrocyan-eisen-salzes mit den Oxydationsmitteln unter gleichzeitigem Durchleiten bez. Einwirkenlassen überschüssiger Luft vornimmt zum Zwecke einer vollkommenen Umwandlung des Ferrocyan-eisen-salzes in Berlinerblau, das dann in bekannter Weise durch Erhitzen mit Alkalihydrat, Alkalicarbonat oder den Hydraten der alkalischen Erden in Ferrocyanid übergeführt wird. — Bei Benutzung der Ferrosalze und Luft im Ueberschuss hat man den Vorthail, dass man das Oxydationsmittel, welches die Umwandlung des Everittsalzes in Berlinerblau bewirkt, stets wiedergewinnt, so dass das Ferrosalz von Neuem für die Zwecke der Oxydation benutzt werden kann:



Es entsteht also Ferrochlorür, das unter Mitwirkung von Luft zur Umwandlung neuer Mengen Everittsalz in Berlinerblau dienen kann. Zu beachten ist hierbei, dass man dem Ferrosalz genügend Säure hinzusetzen muss, um das sich hierbei bildende Ferrisalz zu neutralisiren bez. in Lösung zu halten.

Die blauen Eisencyanverbindungen untersuchten K. A. Hofmann, O. Heine und F. Höchtlen (Lieb. Ann. 337, 1). 1. Lösliches Berlinerblau aus Ferrocyankalium (1 Mol.) und Ferrisalz (weniger als 1 Mol.) ist mit dem aus Ferricyankalium (1 Mol.) und Ferrosalz (weniger als 1 Mol.) entstehenden löslichen Turnbills Blau identisch. Beide sind das Ferrikaliumsalz des Ferrocyanwasserstoffs und enthalten Wasser, das ohne Zersetzung nicht entfernt werden kann, ohne dass die Formel $[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{KH}_2] - \text{Fe}(\text{OH})_2$ den thatsächlichen Ver-

hältnissen entspricht. 2. Unlösliches Berlinerblau, aus Ferrocyan-
kalium mit einem Ueberschuss von Ferrisalz oder mit einem Gemisch
von Ferri- und Ferrosalz bereitet, ist mit dem unlöslichen Turnbills
Blau aus Ferrocyan- und überschüssigem Ferrosalz nach voll-
ständigem Auswaschen unter Luftzutritt identisch. Die in der Hitze bei
Gegenwart von freier Säure erhaltenen Fällungen sind Gemische, während
bei 15° ohne überschüssige Säure schliesslich stets das Ferrisalz des
Ferrocyanwasserstoffs $\text{Fe}_7(\text{CN})_{18} + 10 \text{H}_2\text{O}$ entsteht, in dem das Wasser
allen Trocknungsmitteln widersteht, folglich wohl auch zur Constitution
gehört. 3. Der Rückstand von der Blausäurebereitung ist nicht identisch
mit der aus Ferrocyan- und Ferrosalz bei gewöhnlicher Temperatur
entstehenden Fällung. Diese oxydirt sich je nach dem Mischungs-
verhältniss zu löslichem oder unlöslichem Berlinerblau, jener wird an
der Luft nur unvollständig, durch Wasserstoffsuperoxyd aber vollständig
oxydirt zu Williamson's Violett. Dieses ist bis auf den Wasser-
gehalt gleich zusammengesetzt wie das lösliche Berlinerblau, aber wahr-
scheinlich polymer im Sinne der Formel



Das Wasser lässt sich durch Trocknen nicht entfernen. Der Rückstand
von der Blausäurebereitung ist das entsprechende Ferrosalz



Williamson's Violett unterscheidet sich vom Berlinerblau durch
seine relativ grosse Beständigkeit gegen verdünnte Alkalien. 4. Die
unter 1, 2 und 3 stehenden blauen bez. violetten Stoffe entstehen auch
aus Ferricyan- und Ferrisalzmischung bei der Reduction mit
Wasserstoffsuperoxyd. Daraus, wie aus der Beständigkeit gegen dieses
Reagens darf man schliessen, dass alle den Ferrocyancomplex gebunden
an Ferrieisen enthalten, während die bisher gleichberechtigte Annahme
von Ferricyancomplexen und extraradicalen Ferroatomen unhaltbar wird.
5. Aus absolut trockenem Ferrocyanwasserstoff und Eisenchlorid in
wasserfreiem Alkohol fallen intensiv blaue Niederschläge, die nach Aus-
sehen und Verhalten den aus wässriger Lösung entstandenen Fällungen
gleichen, die aber ausser Chlor und Wasserstoff auch die Bestandtheile
des Alkohols so fest gebunden enthalten, dass selbst monatelanges
Trocknen im Vacuum über Phosphorpentoxyd keine Veränderung
bewirkt.

Zur Blaubestimmung in Rohcyan gibt R. Witzeck
(J. Gasbel. 1904, 545) 2 g Masse (oder etwa 0,5 g Schlamm) 1 cc
nFeSO₄-Lösung (278 g Eisenvitriol im Liter) und 5 cc 8 nNaOH (320 g
im Liter). Nach 5 Minuten langem Verreiben fügt man langsam unter
ständigem Umrühren 30 cc 3 nMgCl₂-Lösung (610 g Magnesiumchlorid
im Liter) hinzu und spült die ganze Masse mit so viel heissem Wasser
in den Destillationskolben, dass das Flüssigkeitsvolumen etwa 200 cc
beträgt. Nach etwa 5 Minuten langem Kochen werden 100 cc kochende

$n/10$ HgCl_2 -Lösung (27,1 g Sublimat im Liter) in die kochende Flüssigkeit gegossen. Darauf wird wieder etwa 10 Minuten lang gekocht, dann der Kolben mit dem Destillationsapparat verbunden, 30 cc $4n\text{H}_2\text{SO}_4$ (392 g H_2SO_4 im Liter) zugegeben und etwa 20 bis 30 Minuten destilliert. Die Vorlage wird mit 20 cc $2n\text{NaOH}$ (80 g im Liter) beschickt. Die Titration erfolgt unter Zusatz von 5 cc $n/4$ KI -Lösung (41,5 g Jodkali im Liter). Das Auftreten einer gelblichmilchigen Trübung zeigt den Endpunkt der Titration an. 1 cc $1/10n\text{AgNO}_3$ -Lösung (17,0 g AgNO_3 im Liter) entspricht 0,009 556 g Berlinerblau ($\text{Fe}_7\text{Cy}_{18}$).

Die Untersuchung von Rohcyan bespricht W. Feld (J. Gasbel. 1904, 642). Zur Bestimmung des freien, nicht an Eisen gebundenen Cyanalkali werden 10 bis 20 g des festen oder flüssigen Rohcyans in den Cyandestillirkolben gebracht, mit 150 cc kaltem Wasser übergossen bez. auf dies Volum gebracht und mit 60 cc $n\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung destilliert. Ein Zusatz von einigen cc $3n$ -Magnesiumchloridlösung unterstützt die Austreibung des Cyanwasserstoffs; jedenfalls muss aber Bleinitrat zugegen sein, da im Rohcyan irgend welcher Herkunft Schwefelalkalien, wenn auch in geringer Menge, fast nie fehlen. Der in 20 cc $2n$ -Natronlauge aufgefangene Cyanwasserstoff wird durch $n/10$ -Silberlösung titriert.

Die Lage der Cyanindustrie besprach G. E. Beilby auf dem Internationalen Congress für angewandte Chemie. Darnach betrug im J. 1899 der Bedarf an Cyaniden in Transvaal 2500 t jährlich, Neuseeland, Australien, Mexiko u. s. w. verbrauchten zusammen etwa 3000 t. Diesem Bedarf von 5500 t gegenüber steht eine Production Europas von 12 600 t, welche sich wie folgt vertheilt:

	Synthetisch	Schlempe	Gas	Natrium	Summa
Deutschland t . .	1500	800	200	5000	2500
Frankreich t . . .	—	—	300		5300
Grossbritannien t . .	3500	—	1300		4800
	5000	800	1800	5000	12600

Hierzu kommt noch eine voraussichtliche Steigerung der Production von 3100 t. Die jetzige Production ist also schon $2\frac{1}{2}$ mal so gross als der Bedarf.

Aromatische Verbindungen.

Destillirapparat für Theer und ähnliche Flüssigkeiten, bei welchem der Boden der von einem Ringkanal umzogenen Retorte durch ein Schutzgewölbe gegen die Feuerung abgeschlossen ist, von Schwarz & Cp. (D. R. P. Nr. 150 229), ist dadurch gekennzeichnet, dass der hohle Raum zwischen Retorte und Schutzgewölbe einerseits mit dem Ringkanal durch einen die Retorte durchziehenden Kanal (Rohr), andererseits mit dem Fuchs in Verbindung steht. Die Verbrennungsgase strömen vom Rost *a* (Fig. 6 bis 9) aus durch die Verbrennungskammer *b* und den aufsteigenden Kanal *c* in den Ringkanal *d*, durchstreichen diesen und treten dann durch das die Retorte durchziehende Rohr *e* in den Hohlraum *f* zwischen Retortenboden und Schutzgewölbe und strömen aus diesem Raum durch den fallenden Kanal *h* nach dem Fuchs ab. Um zu

verhindern, dass die Gase den kürzesten Weg von der Ausmündung des Rohres *e* zum Kanal *k* nehmen und sie zur Bestreichung des ganzen Retortenbodens zu zwingen, ist in dem Raum *f* unterhalb der Ein-

Fig. 6.

Fig. 7.

Fig. 8.

Fig. 9.

mündung des Rohres *e* eine halbkreisförmige Zunge *g* derart eingebaut, dass ihre Oeffnung in der dem Kanal *k* abgewendeten Hälfte des Raumes *f* liegt und so der Gasstrom gezwungen ist, unter Theilung die in Fig. 8 durch Pfeile angezeigten Wege zu nehmen.

Verfahren zur Destillation von Steinkohlentheer unter Anwendung von hohem Vacuum in Destillationsapparaten mit Innenheizung, von C. Weyl (D. R. P. Nr. 153 322), dadurch gekennzeichnet, dass die Destillation in einem mit Vorfeuerung versehenen, im

Wesentlichen an sich bekannten, liegenden, cylindrischen Kessel mit einer grossen Anzahl eingezogener dünner Heizröhren derart eingeführt wird, dass die Heizröhren stets von Theer umgeben sind. — Der cylindrische Kessel aus Schmiedeisen *A* (Fig. 10 u. 11) ist mit engen Heizröhren *c* versehen. Der Kessel sitzt vorn und hinten bis zur Mitte hinauf auf den Stirnwänden *d* eines rechteckigen Mauergehäuses, dessen Seiten-

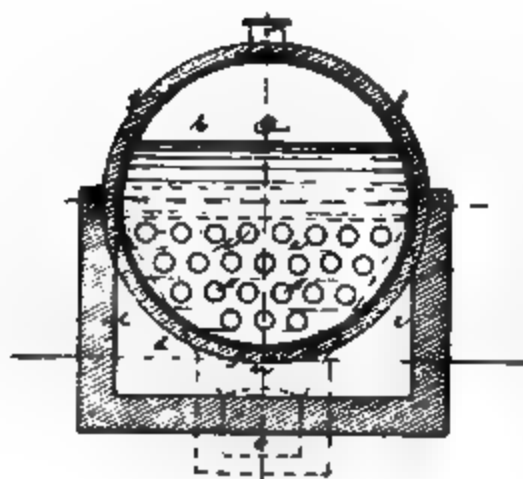
Fig. 10.

wände *e* ebenfalls bis zur Mitte des Kesselmantels hinaufreichen.

Die noch freien Stellen des Kesselmantels sind durch einen Belag von Wärmeschutzmasse *f* gegen Abkühlung oder Wärmeverluste geschützt.

Vor der vorderen

Fig. 11.



Stirnwand des Theerdestillationsapparates befindet sich eine Vorfeuerung *g* mit Planrost *h*. Ueber diesem ist ein feuerfestes Gewölbe *i* vorgesehen, welches den Rost von hinten her zum Theil überdeckt und mit der erhöhten Feuerbrücke *k* eine rauchverzehrende Vergasungskammer bildet, indem die Rauchgase rückwärts unter dem glühenden Gewölbe über den Rost geführt, vollkommen verbrannt, durch den Kanal *l* nach der Vertheilungskammer *m*, durch die Heizröhren *c* nach der Austritts-

kammer *n* und von da durch den Fuchs *o* zum Kamin geführt werden. — Dadurch, dass die Beheizung dieses Destillationsapparates lediglich im Innern durch das Röhrensystem, welches stets vom Theer umgeben ist, stattfindet, wobei ein starkes Sieden des Theers bewirkt wird, ist die Koksbildung an den vielen Heizröhren ebenso vermieden, wie an den Wandungen des Mantels des Destillationsapparates, welcher nicht beheizt wird. Ein Hauptvorthail in der Anwendung dieses liegenden Heizröhrenkessels besteht in der Zulässigkeit der Anwendung des sehr hohen Vacuum, fast bis zur Luftleere, wodurch der Siedepunkt des kochenden Theers gegen den Schluss der Destillation bis zu einer Temperatur von 270° bis 280°, in der Flüssigkeit gemessen, herabgedrückt und damit die Destillation ganz bedeutend abgekürzt wird. Die Erzielung eines Vacuum ist nur möglich,

weil bei der Eigenartigkeit der Construction dieses Destillationsapparates an den Wandungen der Heizröhren, welche stets von der Theerflüssigkeit umgeben sind, niemals eine Verkokung stattfindet und deshalb ein Erglühen der Heizröhren ausgeschlossen ist.

Destillationsanlage für Theer u. dgl., bei welcher röhrenförmige Retorten nebeneinander gelagert und eine jede Retorte mit der ihr benachbarten verbunden ist, von E. Ray (D. R. P. Nr. 157 502), ist dadurch gekennzeichnet, dass sämtliche Retorten eine wagrechte Ebene schneiden und derart geneigt gelagert sind, dass das Einlaufende einer jeden Retorte höher liegt als das Ablaufende. — Es ist eine einzige Heizstelle am Ende der Anlage angeordnet, von welcher aus fortlaufende Züge unter den Retorten derart entlang geführt sind, dass der Weg der Heizgase demjenigen des Destillationsmaterials entgegengesetzt ist und die Heizgase unter dem Ablaufende einer jeden Retorte eintreten.

Steinkohlentheerbasen. F. B. Ahrens und R. Gorkow (Ber. deutsch. 1904, 2062) wiesen in dem bei 160 bis 165° siedenden Steinkohlentheerbasengemisch $\alpha\beta$ -Dimethylpyridin, in der bei 165 bis 170° siedenden Fraction $\beta\beta$ -Dimethylpyridin nach.

Darstellung von Benzol aus Erdöl in Russland. Nach A. St. (Westnik shirow 4, 293) ist nach dem Verfahren von Ragosin und Nikiforow eine Fabrik in Kineshma, Gouv. Kostronia gebaut. In einer Retorte wird Naphta nicht höher als auf 500°, in einer zweiten bis auf 1000° erhitzt. Zur Zersetzung dienen 2 Oefen, die 2 bis 3 Tage ununterbrochen arbeiten. Es sollen aus der Naphta 38 Proc. Goudron erhalten werden, welches 50 Proc. an aromatischen Kohlenwasserstoffen enthält. Das Goudron gibt bei der ersten Destillation Rohbenzol und andere Körper. Es wird ferner Gas erhalten, welches zur Beleuchtung dienen kann, und schwere Kohlenwasserstoffe, die als Heizmaterial verbraucht werden. Die Ausbeute an aromatischen Kohlenwasserstoffen betrug aus Rohnaphta: Benzol und Toluol 12 Proc., Naphtalin 3 Proc. und Anthracen 1 Proc. Die Fabrik ist zur Verarbeitung von etwa 150 000 Pud Rohnaphta angelegt und könnte danach 12 bis 16 000 Pud Benzol liefern.

Die Herstellung von Benzol aus russischer Naphta beschreibt W. N. Ogloblin (Z. Farben. 1904, 293). Die Zersetzung der Naphta nach dem Verfahren von A. N. Nikiforoff wird in gusseisernen, in Ofen eingemauerten Retorten vorgenommen, die auf 525 bis 550° erhitzt werden. Die Retorten sind mit eisernen Rillen versehen, in welchen die Naphta fließt und sich auf dem Wege zur Auslauföffnung der Retorte zersetzt. Solcher Retorten werden eine ganze Reihe in den Ofen eingemauert. Jede Retorte endet in eine Ablaufröhre, die zu einem Behälter führt, wo alle Zersetzungsproducte der Naphtene, die über 200° siedend, verflüssigt werden, während Gase und Dämpfe, die bei 200° nicht flüssig werden, durch ein besonderes Rohr nach einem durch Wasser gekühlten Schlangenrohr geführt werden. Der im ersten Behälter gesammelte Theer in einer Menge von 35 Proc. kann als Heiz-

material verwendet oder nochmals in der Retorte zersetzt werden. In dem zweiten Behälter sammeln sich die Kohlenwasserstoffe zu einer Flüssigkeit, die unter 200° siedet, während Gase, etwa 13 bis 18 Proc. in einen Gasometer geführt werden, woraus sie für Brenn- und Beleuchtungszwecke entnommen werden. Die im zweiten Behälter gesammelte Flüssigkeit wird von Nikiforoff „nützlicher Theer“ genannt und in einer Menge von 27 bis 32 Proc. erhalten. Dieser Theer wird einer zweiten Behandlung in Retorten unterworfen, die je nach der Beschaffenheit des Productes auf 700 bis 1200° bei einem Druck von 2 Atm. erhitzt werden. Die der Retorte entströmenden Gase und Dämpfe gehen durch eine enge Oeffnung in dem Flansch der Abzugsröhre, wodurch die Erhaltung des erforderlichen Drucks in der Retorte ermöglicht wird. Die Gase treten dann in den ersten Behälter, wo der am meisten schwere Antheil der Zersetzungsproducte verflüssigt wird. Diesen Antheil nennt man den „aromatischen Theer“. Die nicht condensirten Gase und Dämpfe treten durch eine Kühlschlange in einen zweiten Behälter, wo leichtere Antheile verflüssigt werden, während Gase in den Gasometer geführt werden. Die Temperatur des zweiten Behälters wird auf 150 bis 200° gehalten. Der in dieser Weise gewonnene aromatische Theer aus beiden Behältern wird in einer Ausbeute von 27 bis 35 Proc. der angewandten rohen Naphta erhalten. Die bei der Verarbeitung des nützlichen Theers auf den aromatischen entstehenden Gase betragen etwa 15 Proc. der rohen Naphta. Der gesammelte aromatische Theer wird in geschlossenen, mit Dephlegmator versehenen Gefäßen der fractionirten Destillation unterworfen. Die erste Fraction mit Siedetemperatur bis 120° wird besonders gesammelt und heisst „graues Benzol“. Die folgenden Fractionen bis 160°, 180° und 200° werden ebenfalls besonders gesammelt und können wieder unter dem Druck von 2 Atm. zersetzt werden. Die Fractionen über 200° werden für die Herstellung von Naphtalin, Anthracen u. s. w. verwendet. — Ogloblin erhielt aus Roherdöl 38,9 Proc. aromatischen Theer, daraus bez. auf Erdöl 4,56 Proc. Benzol, 3,34 Proc. Toluol, 1,76 Proc. Xylol, ferner 2 bis 3 Proc. Naphtalin und 1 Proc. Anthracen.

Die Anilin-Toluidinöle aus russischer Naphta untersuchte W. N. Ogloblin (Z. Farben. 1904, 183), — C. Büchel (das. S. 137) die Toluyldiaminsulfosäuren.

Thiophenreaction. Nach Versuchen von C. Schwalbe (Ber. deutsch. 1904, 324) müssen jetzt die Reinbenzole des Handels einen Fremdstoff enthalten, der die Liebermann'sche Reaction zu verhindern oder verdecken vermag. Da nun die Theerbenzole zur Zeit der Entdeckung des Thiophens (1883) unzweifelhaft die in Rede stehende Reaction gegeben haben, liegt es nahe, anzunehmen, dass entweder Art oder Verarbeitung des Steinkohlentheers seit jener Zeit eine andere geworden sein muss. Zu Anfang der 80er Jahre stammte nun alles Benzol aus dem Theer der Gasanstalten, während heutzutage in Deutschland vorwiegend Kokereibenzol verarbeitet wird. Möglicherweise liegt also

in diesem Umschwung der Productionsverhältnisse eine Erklärung für diese Beobachtung.

Den Einfluss des Kathodenmaterials für die Reduction des Nitrotoluols untersuchten W. Löb und J. Schmitt (Z. Elektr. 1904, 756). Das Kathodenmaterial beeinflusst maassgebend die Reductionsenergie für beide Nitrotoluole, wie aus den Stromausbeuten und den erreichbaren Reductionsphasen hervorgeht. Die schwächste Reduction tritt an Nickelkathoden auf; Zink, Kupfer, Kupfer und Kupferpulver bewirken in dieser Reihenfolge eine Steigerung der Stromausbeute und der Ausbeute an dem Endproduct der Reduction, dem Amin. Ein Einfluss der Stellung der Methylgruppe im Benzolkern tritt in der Weise in Erscheinung, dass das p-Nitrotoluol durchgängig leichter reducirbar ist als das m-Nitrotoluol. — Präparativ wird sich zur Darstellung des m-Azoxytoluols die Elektrolyse des m-Nitrotoluols in zweiprocentiger Natronlauge an Nickelkathoden eignen; auch dürfte die Darstellung der Toluidine bei Anwendung von Kupferkathoden unter Zusatz von Kupferpulver als Laboratoriumsmethode brauchbar sein. Der elektrolytischen Gewinnung der anderen Producte stehen die schlechten Ausbeuten und die Schwierigkeit der Reinigung hindernd im Wege.

Elektrolytische Reduction des Nitrobenzols. Nach W. Löb und R. W. Moore (Z. physik. 47, 418) wurde an Kathoden aus verschiedenen Metallen oder an Platinelektroden mit Zusatz der entsprechenden Metallverbindungen stets die ganze Reduction bei constantem Potential durchgeführt und das Ergebniss der Reduction quantitativ bestimmt. Als Beispiel wurde die Reduction von Nitrobenzol in 2proc. Natrolauge bei einem Kathodenpotential von 1,8 V. gewählt.

Kathodenmetall bez. Zusatz	Azoxybenzol Proc.	Anilin Proc.
Platin	58,3	36,9
Kupfer	59,7	33,2
Kupfer und Kupferpulver . .	40,6	52,6
Zinn	62,6	28,0
Zinnhydroxyd	52,0	41,6
Zink	49,3	40,8
Zinkhydroxyd	59,4	30,1
Blei	60,4	30,0
Bleihydroxyd	64,7	23,4
Nickel	62,1	34,9

Bei gleichem Kathodenpotential entstehen stets die gleichen Producte in ähnlichen Ausbeuten, welches Elektrodenmaterial oder welcher Zusatz zu dem Elektrolyten auch gewählt wird. Es ist also das Kathodenpotential stets das Maass für die Reductionsenergie.

Die stereochemische Hinderung bei elektrochemischen Reductionen bespricht K. Elbs (Z. Elektr. 1904, 579), — J. Tafel und G. Friedrichs (Ber. deutsch. 1904, 3187) die elektrolytische Reduction der Carbonsäuren und Carbonsäurerester in schwefelsaurer Lösung.

Das Verfahren zur Trennung der Phenole des Steinkohlentheers von den Neutralölen mit Hilfe von Kalk der Chemischen Fabrik Ladenburg (D. R. P. Nr. 147 999) ist dadurch gekennzeichnet, dass man durch Einwirkung von Kalk oder basischer Calciumphenolate auf die Phenole in Gegenwart von Wasser bei Temperaturen unterhalb 70° neutrale Kalksalze der Phenole erzeugt, die gewonnenen Laugen durch Destillation im Vacuum bei einer die Neutralsalze nicht zersetzenden Temperatur (etwa 60°) von gelösten Neutralölen o. dgl. befreit und die so behandelte Lauge durch weitere Destillation bei 100° bez. unter normalem Druck in Phenole und basische Calciumphenolate spaltet oder in bekannter Weise durch Mineralsäuren zersetzt. — Zu etwa 200 bis 210 k Phenole haltendem Theeröl bez. Rohcarbolsäure fügt man 56 k CaO haltende etwa 10proc. Kalkmilch, mischt, filtrirt, lässt absitzen und zieht die Calciumsalzlösung der Phenole ab. Die so gewonnene Rohlauge wird im Vacuumapparat unter Vermeidung einer Erhitzung über 60 bis 65° so lange gekocht, als noch beigemengte Theeröle abdestilliren. Alsdann zieht man die nunmehr reine Lauge entweder ab, um sie in bekannter Weise mit Mineralsäuren zu zersetzen, oder man setzt die Destillation unter Zuhilfenahme von Wasserdampf unter gewöhnlichen Druckverhältnissen fort, wodurch die Hälfte der in der Lauge enthaltenen Phenole überdestillirt. Man trennt das abgetriebene Phenol in geeigneter Weise vom Destillatwasser und benutzt letzteres sammt dem Destillationsrückstand von basischen Calciumphenolaten zur Lösung neuer Mengen von Phenolen, wobei zu berücksichtigen ist, dass zur Bildung von Neutralsalzen 2 Mol. Phenole nur 1 Mol. CaO, dagegen 2 Mol. basischen Calciumphenolats benöthigen.

Zur Trennung von m- und p-Kresol unter Gewinnung des m-Kresols in Form seiner Sulfosäure behandelt die Chemische Fabrik Ladenburg (D. R. P. Nr. 148 703) das m-Rohkresol mittels pyrosulfathaltigem Natriumbisulfat bei etwa 100 bis 110° und trennt die gewonnene Sulfosäure bez. deren Natriumsalz von dem unveränderten p-Kresol. 100 k wasserfreies Rohkresol werden in einem mit Dampfmantel versehenen Rührapparat mit 400 k feinst gemahlenem Natriumbisulfat gemischt und während etwa 8 bis 10 Stunden auf 100 bis 110° erhitzt. Nach Verlauf dieser Zeit hat sich der grösste Theil des m-Kresols unter Wasserabspaltung mit dem Natriumbisulfat zu m-kresolsulfosaurem Natrium verbunden, während das p-Kresol unangegriffen bleibt. Fügt man nun Wasser zu dem Reactionsproduct und erhitzt, so löst sich das gebildete m-kresolsulfosaure Natrium nebst dem überschüssigen Bisulfat, während das unangegriffen gebliebene, nur noch wenig m-Kresol enthaltende p-Kresol sich als Oelschicht abscheidet und abgehoben werden kann. Aus der Salzlösung krystallirt beim Erkalten das m-kresolsulfosaure Natriumsalz in schönen, grossen, perlmutterglänzenden Blättern aus und kann durch Abfiltriren gewonnen werden. — Will man aus dem für die Herstellung von Nitroderivaten o. dgl. meist unmittelbar verwendbaren Natriumsalz das freie m-Kresol gewinnen, so spaltet man dieses Salz bei

Gegenwart von Schwefelsäure oder Natriumbisulfat durch Einleiten von überhitztem Wasserdampf in bekannter Weise. Im ersteren Fall, d. h. bei Gegenwart freier Schwefelsäure, liegt die Spaltungstemperatur bei etwa 130 bis 140°, während im zweiten Fall bei alleiniger Anwesenheit von Bisulfat zur Spaltung eine Temperatur von etwa 180° erforderlich ist.

Zur Herstellung von m-Kresol aus Rohkresol sättigt die Chemische Fabrik Ladenburg (D. R. P. Nr. 152 652) Kresol mit Kalkhydrat bis zur Bildung von neutralen Kresolcalciumsalzen, lässt krystallisiren und trennt das auskrystallisirte, an m-Kresolcalcium reiche Salz, welches noch mit Wasser oder m-Kresol ausgewaschen werden kann, von der Kresolcalciummutterlauge. Auch kann man das Rohkresol mit weniger Kalkhydrat versetzen und das ausgeschiedene neutrale Kalksalz von der jetzt vorwiegend aus freien Kresolen bestehenden Mutterlauge abpressen bez. mit Benzol o. dgl. auswaschen. — 200 k Rohkresol (von 96 Proc. Trinitro-m-Kresol ausbeute), 70 k Kalkhydrat, 250 k Wasser ergaben 153 k scharf ausgepresstes trockenes Kresolcalcium, aus dem durch Säurezusatz ein Kresol mit einer Ausbeute von 125 Proc. an Trinitro-m-Kresol erhalten wurde. — 80 k Kalkhydrat mit 80 k Wasser zu einem Brei verrührt und mit 400 k Rohkresol versetzt, ergaben ein Kalksalz, das nach dem Absaugen und Auswaschen mit Benzol und Zersetzung mit Säure ein m-Kresol von 124 Proc. Ausbeute an Trinitro-m-Kresol ergab. — Das letztere Verfahren hat vor dem ersteren den Vortheil, dass man zur Zersetzung der Mutterlauge, die man naturgemäss wieder auf „Rohkresol“ verarbeitet, nur sehr wenig Säure bedarf, da in ihr das Kresol neben nur wenig Kalksalz in freiem Zustand enthalten ist. — Wenngleich das Verfahren auch nicht zu den reinen Bestandtheilen führt, so hat es vor den bekannten Verfahren den Vorzug grosser Einfachheit und Billigkeit, welche nicht nur durch die Billigkeit der Hilfsmaterialien (Kalk, Salzsäure, Kohlensäure, schweflige Säure o. dgl.) bedingt ist, sondern auch dadurch, dass bei den einfachen Operationen keinerlei Verluste durch Zersetzungen entstehen, wie solche z. B. bei Spaltung von Sulfosäuren unvermeidlich sind. Gegenüber der bekannten Trennung der Kresole mittels der Baryumsalze besitzt es den Vortheil, dass das technisch wichtige m-Kresol leicht hochprocentig dargestellt werden kann, da das m-Kresolcalcium ziemlich schwer in Wasser löslich und leicht krystallisirbar ist, während das entsprechende Baryum Salz sehr leicht löslich ist und nicht krystallisirt, daher auch nicht gereinigt werden kann.

Zur Darstellung der p-Halogen-o-nitrobenzaldehyde behandelt F. Sachs (D. R. P. Nr. 149 748) p-Amino-o-nitrobenzaldoxim mit Eisenchlorid und heisser Halogenwasserstoffsäure. 36 g Nitroaminobenzaldoxim werden in 500 cc concentrirter Salzsäure und 165 cc 10proc. Eisenchloridlösung so lange mit Wasserdampf behandelt, bis das übergehende Destillat mit essigsaurem Phenylhydrazin nur noch schwach reagirt. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigt sich der

p-Chlor-o-nitrobenzaldehyd äusserst leicht und scheidet sich im Condensat zum grösseren Theil in fester Form ab; der andere Theil kann der wässerigen Lösung leicht durch Extraction entzogen werden. — Oder man ersetzt die Salzsäure durch Bromwasserstoffsäure und verfährt im Uebrigen ebenso, wie angegeben. Der mit den Wasserdämpfen übergehende p-Brom-o-nitrobenzaldehyd schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 97 bis 98°.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 149 749) werden 7 Th. Kupfervitriol und 4 Th. Chlornatrium in 15 Th. Wasser gelöst und mit 4 Th. Kupferspänen in 3 Th. concentrirter Salzsäure versetzt. Dann werden 18,1 Th. Nitroaminobenzaldoxim, in Salzsäure gelöst, hinzugegeben und zum Sieden erhitzt. Darauf lässt man allmählich 7,4 Th. Natriumnitrit in 30 Th. Wasser zufließen und destillirt schliesslich mit Wasserdampf so den p-Chlor-o-nitrobenzaldehyd ab. — Oder 7 Th. Kupfervitriol und 8 Th. Bromkalium werden in 15 Th. Wasser gelöst und mit 4 Th. Kupferspänen in 5 Th. Bromwasserstoffsäure versetzt. Dann werden 18,1 Th. Nitroaminobenzaldoxim in verdünnter Bromwasserstoffsäure hinzugegeben und zum Sieden erhitzt, darauf 7,4 Th. Natriumnitrit, in der vierfachen Menge Wasser gelöst, zufließen gelassen. Mit den Wasserdämpfen geht p-Brom-o-nitrobenzaldehyd über.

Die Herstellung von p-Amidophenol durch elektrolytische Reduction von Nitrobenzol ist nach R. Darmstädter (D. R. P. Nr. 154 086) dadurch gekennzeichnet, dass man als Elektrolyten eine Schwefelsäure von solcher Verdünnung nimmt, dass das Nitrobenzol von vornherein nicht darin gelöst, sondern nur suspendirt ist. — In den Kathodenraum des elektrolytischen Bodens werden etwa 1000 cc 50proc. Schwefelsäure nebst 250 g Nitrobenzol gegeben, während der Anodenraum mit einer höchstens 40proc. Schwefelsäure gefüllt wird, die man in dem Maasse, wie sie sich während der Elektrolyse concentrirt, wieder verdünnt. Als Kathoden dienen Kohlen, als Anoden Bleiplatten. Unter starkem Rühren lässt man bei etwa 6 Amp. Stromdichte etwa 200 Amp.-Stunden hindurchgehen, wobei etwa 200 g Nitrobenzol reducirt werden, etwa 50 g als solches übrig bleiben. Man lässt die aus dem Kathodenraum entfernte Flüssigkeit erkalten, beseitigt das oben angesammelte Nitrobenzol, filtrirt das ausgeschiedene p-Amidophenolsulfat ab und bringt die abgetrennte Flüssigkeit mittels hochconcentrirter Schwefelsäure wieder auf die ursprüngliche Concentration von 50 Proc., um sie aufs Neue für die Elektrolyse zu verwenden. — Das gleiche Verfahren lässt sich bei der Reduction beliebiger anderer Nitrokohlenwasserstoffe und sonstiger aromatischer Nitrokörper verwenden, die bei Gegenwart von Schwefelsäure elektrolytisch reducirbar sind. So erhält man z. B. p-Amidokresol aus o-Nitrotoluol, wenn man anstatt 250 g Nitrobenzol etwa 280 g o-Nitrotoluol anwendet und im Uebrigen in der gleichen Weise verfährt, wie oben angegeben. — Nimmt man an Stelle des Nitrokohlenwasserstoffs eine geeignete Nitrosäure, etwa die m-Nitrobenzoësäure, so erhält man bei Anwendung von etwa

340 g derselben und unter sonst den gleichen Bedingungen als Reductionsproduct in der Hauptsache 5-Amido-Salicylsäure, die sich beim Erkalten grösstentheils ausscheidet.

Die Darstellung von p-Nitranilin geschieht nach Clayton Aniline Co. (D. R. P. Nr. 148 749) durch Erhitzen von p-Nitrochlorbenzol mit einem Ueberschuss von Ammoniak auf Temperaturen von etwa 130 bis 180°, wobei die Temperatur um so niedriger sein kann, je grösser der Ueberschuss von Ammoniak ist. — 157,5 Th. p-Nitrochlorbenzol werden mit einer 18 Mol. entsprechenden Menge wässerigem, 30proc. reinem Ammoniak 18 Stunden auf 165 bis 170° unter Druck erhitzt. Nach dem Abkühlen wird filtrirt, gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute beträgt 98 Proc. der Theorie an p-Nitranilin. Schmelzpunkt 147¹/₄ bis 147¹/₂°. — Wird mit 5 Mol. Ammoniak 22 Stunden auf 170 bis 180° oder mit 12 Mol. Ammoniak 15 Stunden auf 165 bis 170° oder mit 35 Mol. Ammoniak entsprechend kürzer oder bei niedrigerer Temperatur gearbeitet, so werden ähnliche Resultate erhalten. Unterbricht man die Reaction vorzeitig, so findet sich eine entsprechende Menge p-Nitrochlorbenzol unverändert. Nebenproducte konnten nicht nachgewiesen werden.

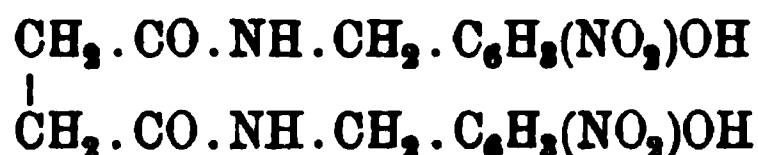
Zur Darstellung von aromatischen Dioxyaldehyden behandelt R. Sommer (D. R. P. Nr. 155 731) die entsprechenden Monooxyaldehyde in Gegenwart von Eisensalzen mit Wasserstoffsuperoxyd. 12,2 k Paraoxybenzaldehyd werden in kaltem Wasser gelöst und 1 k Eisenvitriol in 30 k Wasser nebst 115 k einer 3proc. Wasserstoffsuperoxydlösung langsam eingeführt; man erwärmt noch eine Stunde auf 50°, fällt den Eisenvitriol mit Aetzbaryt und im Filtrate davon den Dioxyaldehyd mit Bleizucker aus. Aus dem gewaschenen Niederschlag gewinnt man durch Zerlegen mit verdünnter Schwefelsäure in der Wärme, Abfiltriren vom Bleisulfat eine wässrige Lösung von Protocatechualdehyd, aus welcher dieser durch Ausäthern oder, nach dem Neutralisiren mit Aetzbaryt, durch Eindampfen gewonnen werden kann. — 12,2 k Metaoxybenzaldehyd werden in wässriger Lösung mit 115 k einer 3proc. Wasserstoffsuperoxydlösung unter gleichzeitigem Zufließenlassen von 700 g Eisenchlorid in 30 k Wasser unter Rühren und Eiskühlung oxydirt; man lässt eine Stunde stehen und erwärmt zum Schlusse 40 Minuten auf 50°. Die Aufarbeitung geschieht wie oben und führt ebenfalls zum Protocatechualdehyd. — 12,2 k Salicylaldehyd werden in 400 k Wasser suspendirt und durch langsames Zufließenlassen von 115 k Wasserstoffsuperoxyd und 1,2 k Eisenammoniumalaun in 30 k Wasser unter kräftigem Rühren und Eiskühlung hydroxyliert. Das Reactionsproduct wird eine Stunde auf 50 bis 60° erwärmt, mit Schwefelsäure angesäuert und mit einem Lösungsmittel extrahirt; der nach dem Verdampfen des Lösungsmittels hinterbleibende Rückstand lässt sich durch fractionirte Destillation im Vacuum in drei Fractionen zerlegen, von denen die erste den nicht in Reaction getretenen Salicylaldehyd, die zweite zwischen 160 bis 170° bei 22 mm übergehende den

2, 3-Dioxybenzaldehyd als Hauptproduct und die dritte, zwischen 220 bis 228° übergehende, geringe Mengen Resorcyaldehyd enthält.

Zur Reindarstellung wasserunlöslicher Aldehyde der aromatischen Reihe bringt die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron (D. R. P. Nr. 154499) die Aldehyde mit Hilfe von wässriger schwefliger Säure in Lösung und scheidet aus der geklärten Lösung die gereinigten Aldehyde durch Erhitzen oder Luft-einblasen ab. — 1. Nach bekannten Methoden wurde durch Oxydation von Toluol mittels Bleisuperoxyd und Schwefelsäure ein Rohproduct gewonnen, welches neben 60 Proc. unveränderten Toluols etwa 40 Proc. Benzaldehyd enthielt. 100 k dieses Productes wurden bei 15° mit 4 hl Wasser innig verrührt und in die so gewonnene Emulsion 25 bis 30 k schweflige Säure eingeleitet. Hierauf wurde das ungelöst gebliebene Toluol von der wässrigen aldehydschwefligsauren Lösung getrennt und letztere behufs Gewinnung des Aldehyds allmählich auf 100° erhitzt, wobei die schweflige Säure schon von etwa 30° ab entwich und sofort zu einem weiteren Ansatz Verwendung finden konnte. Nach dem Erkalten waren 36 bis 38 k reinen Benzaldehyds ausgeschieden. Dadurch, dass man das vom Aldehyd getrennte Wasser wieder benutzt, wird die geringe Menge des im Wasser gelöst bleibenden Benzaldehyds beim nächsten Ansatz zurückgewonnen. — 2. o-Nitrobenzylalkohol war durch saure Oxydation in einen Rohnitrobenzaldehyd vom Smp. 30/31° (Ep. 28,5°) verwandelt worden, der neben 80 Proc. reinen Aldehyds 13 Proc. Nitrobenzoësäure und 7,0 Proc. Harz enthielt. 100 k dieses o-Nitrobenzaldehyds wurden wie im Beispiel 1 mit 4 hl Wasser verrührt und mit etwa 40 k Schwefligsäure in Lösung gebracht. Das ungelöste Harz wurde durch ein Thierkohlefilter von der wässrigen Lösung getrennt und mit der letzteren wie in Beispiel 1 verfahren. Nach dem vollständigen Verjagen der schwefligen Säure empfiehlt es sich, den ausgeschiedenen Aldehyd zur Entfernung beigemengter Nitrobenzoësäure mit verdünnter Sodalösung zu behandeln. Der so gewonnene o-Nitrobenzaldehyd ist nunmehr rein und zeigt den Smp. 45/46°. — 3. Anisöl wurde mit Chromsäure oxydirt (vgl. Ann. 151, 28) und so ein Rohanisaldehyd erhalten, der etwa 60 Proc. Anisaldehyd enthielt. 5 k dieses Productes wurden mit der zehnfachen Menge Wasser verrührt und mit schwefliger Säure gesättigt. Hierauf wurde bis zur vollständigen Klärung der wässrigen Lösung längere Zeit bei 15 bis 20° stehen gelassen, von ungelösten Terpenen getrennt und zur Gewinnung des Aldehyds wie unter Beispiel 1 verfahren. Auf diese Weise wurden etwa 3 k reinen Anisaldehyds gewonnen.

Zur Darstellung acylierter Benzylaminderivate setzt A. Einhorn (D. R. P. Nr. 156398) die Methyolverbindungen der Amide ein- und mehrbasischer Säuren mit aromatischen Verbindungen unter Mitwirkung von Condensationsmitteln um. — 1. Man trägt in die Lösung von 1 Th. p-Nitrophenol in 5 Th. concentrirter Schwefelsäure

unter Kühlung 1 Th. Methylolbenzamid ein, und giesst die Reaktionsmasse nach 24 bis 48 Stunden auf Eis, wobei die Benzoylverbindung des o-Oxy-m-nitrobenzylamins ausfällt. Die Verbindung scheidet sich aus alkoholischer Lösung in Kryställchen vom Schmp. 217 bis 218° ab. Sie bildet sich aus den Bestandtheilen auch bei einstündigem Erhitzen mit Chlorzink auf etwa 140° oder bei Verwendung von Alkohol und Salzsäure als Condensationsmittel. — Erhitzt man das o-Oxy-m-nitrobenzoylbenzylamin mit Mineralsäuren, z. B. mit concentrirter Salzsäure, einige Stunden auf 120°, so zerfällt es in Benzoëssäure und die Salze des o-Oxy-m-nitrobenzylamins. — 2. Man trägt unter Kühlung 20 g Methylolchloracetamid in eine Lösung von 22,6 g p-Nitrophenol in 100 g concentrirter Schwefelsäure ein und giesst die Reaktionsmasse nach 24 Stunden auf Eis; es fällt dann das o-Oxy-m-nitrochloracetylbenzylamin $C_6H_3(NO_2)(OH)CH_2.NH.CO.CH_2.Cl$ aus. Es krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 182°. — 3. Zur mit Eis gekühlten Lösung von 5 Th. p-Nitrophenol in concentrirter Schwefelsäure gibt man allmählich 3,2 Th. Dimethylolsuccinamid, welches aus Wasser krystallisirt kleine Würzchen vom Schmp. 158° bildet. Giesst man die Reaktionsflüssigkeit nach etwa 24 Stunden auf Eis, so scheidet sich das o-Oxy-m-nitrosuccinbenzylamin



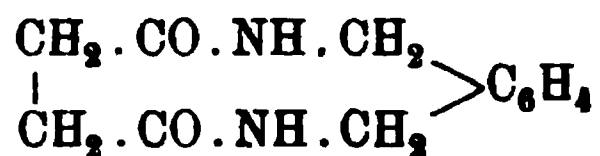
in undeutlichen weissen Kryställchen ab, die beim Umkrystallisiren aus Nitrobenzol gelb werden und bei 257° unter Zersetzung schmelzen. — 4. Man fügt concentrirte Salzsäure zu einer alkoholischen Lösung gleicher Gewichttheile Methylolbenzamid und β -Naphtol und verdunstet nach etwa 24 Stunden den Alkohol. Das entstandene Reactionsproduct trägt man in Wasser ein und behandelt es mit verdünnter Natronlauge, wobei das β -Oxy-naphtylmethylenbenzoylamin $C_{10}H_6(OH)(CH_2.NHCOC_6H_5)$ in Lösung geht. Das Product wird durch Mineralsäure aus alkalischer Lösung gefällt und krystallisirt aus Sprit in Prismen vom Schmp. 185 bis 186°. — 5. In die mit Eis gekühlte Lösung von 4 g Benzoëssäure in 50 g concentrirter Schwefelsäure trägt man nach und nach 5 g Methylolbenzamid ein und giesst die Masse nach 48 Stunden auf Eis; es scheidet sich dabei ein Reactionsproduct ab, welches man in Soda löst, wobei geringe Mengen Methylendibenzamid zurückbleiben und die Benzoylverbindung der Benzylamin-carbonsäure und Benzoëssäure in Lösung gehen, die man mit Aether trennt. Die Säure



krystallisirt aus verdünntem Sprit in Nadelchen und schmilzt bei 190°. — In analoger Weise erhält man aus Methylolchloracetamid und Benzoëssäure eine aus Alkohol in Nadeln krystallisirende Säure vom Schmp. 176° und aus Methylolchloracetamid und Salicylsäure eine Säure vom Schmp. 196°. — 6. Zur Lösung von 1,1 Th. Acetanilid in 5 Th. concentrirter Schwefelsäure fügt man unter Eiskühlung 1 Th. Methylolchlor-

acetamid und giesst die Flüssigkeit nach 24 Stunden auf Eis; es scheidet sich dann das Acetylamidochloracetylbenzylamin $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{NHCOCH}_2\text{Cl})$

ab, das aus Alkohol in Prismen vom Schmp. 206° krystallisirt. — 7. Man trägt 2 g Dimethylolsuccinamid unter Eiskühlung in eine Lösung von 2 g Benzol in 20 cc concentrirter Schwefelsäure ein, wobei nach einiger Zeit Auflösung erfolgt. Nach 3 Tagen giesst man die Flüssigkeit auf Eis, wobei eine weiche Masse ausfällt, die bald erstarrt. Das so gewonnene Reactionsproduct von der Zusammensetzung



ist gelblich gefärbt und amorph; da es in den meisten Lösungsmitteln unlöslich ist, wurde es zur Reinigung mit Wasser und Alkohol ausgewaschen; es bräunt sich beim Erhitzen gegen 200° und schmilzt unscharf unter Zersetzung bis 225° .

Zur Darstellung von Verbindungen der Amide einbasischer Säuren mit Formaldehyd lässt A. Einhorn (D. R. P. Nr. 157355) Formaldehyd auf die Amide einbasischer Säuren in Gegenwart basisch reagirender Condensationsmittel einwirken. — Man erwärmt 70 Th. Benzamid mit 45 Th. einer 40proc. Formaldehydlösung, 2 Th. Kaliumcarbonat und 70 Th. Wasser auf dem siedenden Wasserbad, bis Lösung erfolgt; beim Erkalten krystallisirt dann n-Methylolbenzamid aus. — Man übergiesst 10 Th. Benzamid mit einer Mischung von 5 Th. 20proc. Natronlauge und 20 Th. 40proc. Formaldehydlösung; es geht dann das Säureamid allmählich in Lösung und nach einigen Stunden, vollständig aber häufig erst innerhalb Tagesfrist, scheidet sich das n-Methylolbenzamid in sechseitigen Tafeln ab; es kann aus mit Essigsäure angesäuertem Wasser umkrystallisirt werden und schmilzt unscharf bei etwa 104 bis 106° . Die Verbindung ist in Alkohol und Essigester selbst in der Kälte ziemlich leicht löslich, schwerer hingegen in Wasser. In Chloroform, Benzol und Ligroin löst sie sich beim Erwärmen auf und krystallisirt beim Erkalten wieder aus. — Erwärmt man 15 Th. p-Toluylsäureamid mit einer Lösung von 1 Th. Kaliumcarbonat in 45 Th. Wasser und 9 Th. 40proc. Formaldehyd auf dem Wasserbad, so erhält man ein Oel, das nach einiger Zeit krystallinisch zum n-Methylol-p-toluylsäureamid erstarrt. Es krystallisirt aus Sprit in Nadeln vom F.-P. 102 bis 104° .

Zur Darstellung von Salzen der Sulfaminsäuren des Benzols sowie seiner Homologen lässt H. Weil (D. R. P. Nr. 151134) auf die entsprechenden Mononitroderivate in wässriger Lösung saure Sulfit mit oder ohne Zusatz neutraler Sulfit einwirken. — 1. 14 Th. p-Nitrotoluol werden mit 130 Th. 40proc. Bisulfitlösung (oder 100 Th. Bisulfitlösung, die zu $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ vorher neutralisirt worden war) oder mit 75 Th. krystallisirtem neutr. Sulfit unter Zusatz von 45 Th. 40proc. Essigsäure und 250 bis 300 Th. Wasser am Rückflusskühler bis

zum Kochen (oder auch nur auf 80 bis 90°) erhitzt. Die Auslösung erfolgt bei Siedetemperatur ungefähr im Laufe einer Stunde. Man kann hierauf das p-tolylsulfaminsaure Natron direct durch Kochsalz ausfällen, zweckmässiger ist es jedoch, vorher noch etwas einzudampfen und die Hauptmenge des Glaubersalzes auskrystallisiren zu lassen und dann erst anzusalzen. Man saugt das abgeschiedene sulfaminsaure Salz ab und trocknet bei Wasserbadtemperatur. Die Ausbeute beträgt 80 Proc. der Theorie. — Zur Gewinnung der nebenbei erhältlichen 1.4.5-Toluidamidosulfosäure versetzt man die Mutterlauge des sulfaminsauren Salzes mit überschüssiger Mineralsäure und erhitzt zum Sieden. Uebersättigt man dann mit Soda und entfernt allenfalls sich zeigendes Toluidin im Wasserdampfstrom, so krystallisirt beim Erkalten das Natronsalz der Säure aus. — In obigem Beispiel kann das p-Nitrotoluol ersetzt werden durch äquivalente Mengen von Nitrobenzol, o-Nitrotoluol, Nitroxylol oder Gemenge dieser Körper. Die Reduction des techn. Nitroxylols verläuft langsamer und nimmt etwa 5 bis 6 Stunden in Anspruch. Das Verfahren zur Gewinnung der Sulfaminsäuresalze sowohl, als auch der nebenbei entstehenden Sulfosäuren bleibt im Uebrigen das Gleiche. — 12,5 Th. Nitrobenzol werden mit 36 Th. Calciumsulfit und 200 Th. Wasser oder der äquivalenten Menge Kalkmilch unter Durchleiten von Schwefeldioxyd zum Sieden (oder auch nur 70 bis 80°) erhitzt, bis kein Nitrobenzol mehr zu bemerken ist. Bei Anwendung eines feinpulverigen Calciumsulfit und entsprechender Zufuhr von Schwefeldioxyd ist die Reaction bei Siedetemperatur in etwa $\frac{3}{4}$ Stunden beendigt. Man filtrirt vom Gips und salzt das phenylsulfaminsaure Natron entweder direct oder nach vorheriger Concentration der Lösung aus.

Zur Darstellung der m-Nitro-o-chlorbenzylsulfosäure nitriren die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 154 493) o-Chlorbenzylsulfosäure unter Verwendung der äquimolekularen Menge Salpetersäure. — 16,1 k o-Chlorbenzylchlorid werden mit einer Lösung von 27 k Natriumsulfit gekocht, bis das Chlorbenzylchlorid verschwunden ist. Aus der erhaltenen Lösung kann durch Kochsalz das Natriumsalz der o-Chlorbenzylsulfosäure abgeschieden und durch Krystallisation aus Alkohol rein gewonnen werden; es bildet weisse glänzende Blättchen. 23,8 k dieses Natriumsalzes werden in 230 k Schwefelsäuremonohydrat gelöst und bei 10° allmählich 23,5 k eines Gemisches Schwefelsäure (66° Bé.) und Salpetersäure (43° Bé.) mit einem Gehalt von etwa 28 Proc. HNO_3 , also einer Menge von 6,6 k HNO_3 , d. h. einem Moleculäquivalent Salpetersäure entsprechend, zugegeben. Durch die Reactionswärme findet eine beträchtliche Temperatursteigerung statt, der man durch Kühlung begegnet. Indess beeinflusst auch eine Erhöhung der Temperatur bis 50° und mehr den Reactionsverlauf nicht wesentlich. Das Gemenge lässt man 2 bis 3 Stunden stehen und giesst sodann auf Eis. Die Nitrochlorbenzylsäure scheidet sich als Natronsalz grösstentheils aus; mit Kochsalz erzielt man fast völlige Abscheidung. Es kann aus Wasser umkrystallisirt werden und bildet in heissem Wasser

ziemlich leicht lösliche gelbliche Nadeln. Durch Oxydation mit Permanganat entsteht aus der Benzylsulfosäure die Nitrochlorbenzoesäure

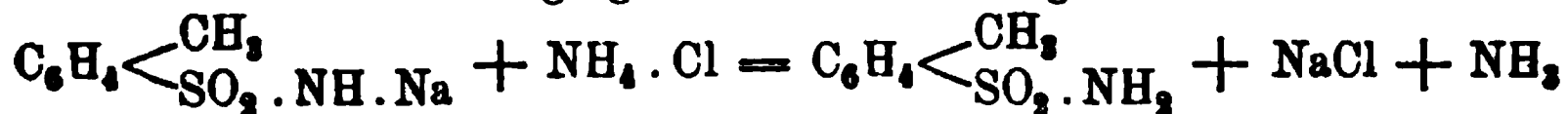


die bei 165° schmilzt. Beim Erhitzen der Säure mit Natronlauge entsteht eine Nitrooxybenzylsulfosäure; Ammoniak wirkt beim Erhitzen unter Druck ein und liefert eine Nitroamidobenzylsulfosäure; aromatische Amine setzen sich mit der Nitrochlorbenzylsulfosäure um unter Bildung von Diphenylaminderivaten.

Zur Darstellung von o-Amido-m-nitro-benzylsulfosäure und ihren durch Ersatz der Wasserstoffatome der Amidogruppe durch Alkyl- oder Arylreste abgeleiteten Derivaten erhitzen dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 150 366) die o-Chlor-m-nitro-benzylsulfosäure ($\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}:\text{Cl}:\text{NO}_2 = 1:2:5$) mit Ammoniak oder Aminen. — 16,1 k o-Chlorbenzylchlorid werden mit einer Lösung von 27 k Natriumsulfit gekocht, bis das Chlorbenzylchlorid verschwunden ist. Aus der erhaltenen Lösung kann durch Kochsalz das Natriumsalz der o-Chlorbenzylsulfosäure abgeschieden und durch Krystallisation aus Alkohol rein gewonnen werden; es bildet weisse glänzende Blättchen. 23,8 k dieses Natriumsalzes werden in 230 k Schwefelsäuremonohydrat gelöst und bei 10° allmählich 23,5 k eines Gemisches von 17,1 k Schwefelsäure und 6,6 k Salpetersäure zugegeben. Das Gemenge lässt man 2 bis 3 Stunden stehen und giesst sodann auf Eis. Die Nitrochlorbenzylsulfosäure scheidet sich als Natronsalz grösstentheils aus; mit Kochsalz erzielt man seine völlige Abscheidung und es kann aus Wasser umkrystallisirt werden. Es bildet gelbliche Nadeln und ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Die neue Chlornitrobenzylsulfosäure tauscht beim Erhitzen mit Ammoniak oder aromatischen Aminen das Chlor gegen die Ammoniakreste aus und es werden so neue Verbindungen, Amidonitrobenzylsulfosäure und deren Derivate, gewonnen, die für die Darstellung von Farbstoffen z. B. als Azocomponenten werthvoll sind. — 280 g m-Nitro-o-chlorbenzylsulfosäure als Natronsalz werden mit 2,8 k conc. Ammoniak (24 proc.) etwa 12 Stunden unter Druck auf 150° erhitzt. Sodann wird das Ammoniak abdestillirt und die verbleibende Lösung nach Zugabe von Wasser heiss filtrirt. Beim schnellen Abkühlen der Lösung scheidet sich das Ammoniaksalz der Amidonitrobenzylsulfosäure als gelbes sandiges Pulver, beim langsamen Erkalten in gelben Krystallen ab. — 27,3 k nitrochlorbenzylsulfosaures Natrium (wasserfrei) werden mit 20 k Anilin und so viel Wasser, dass die Nitrosäure heiss gelöst ist, 10 Stunden auf 140° erhitzt. Die erkaltete Masse versetzt man mit verdünnter Salzsäure und filtrirt die ausgeschiedene Verbindung ab; dieselbe ist das Anilinsalz der Anilidonitrobenzylsulfosäure, aus welchem durch Zugabe von Natronlauge und Abtreiben mit Dampf das Anilin entfernt wird und das Natriumsalz der Säure entsteht; dasselbe ist in Wasser leicht löslich und kann durch Kochsalz aus der Lösung abgeschieden werden. — 27,3 k nitrochlorbenzylsulfosaures Natron werden mit 24 k o-Toluidin und so

viel Wasser, dass die Nitrosäure heiss gelöst ist, 10 Stunden auf etwa 140° erhitzt. Nach dem Erkalten versetzt man die Schmelze mit 12 k Soda und destillirt das überschüssige o-Toluidin mit Wasserdampf ab. Der Rückstand wird heiss filtrirt, abgekühlt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Kochsalz unter Rühren das neue Condensationsproduct gefällt. Abfiltrirt und getrocknet bildet die neue o-Toluidonitrobenzylsulfosäure als Natriumsalz ein gelbes Pulver, welches sich leicht in Wasser löst und durch Umlösen daraus in reiner Form gewonnen werden kann. — In analoger Weise gewinnt man durch Umsetzung mit p-Toluidin die p-Toluidoverbindung, welche in Form ihres Natriumsalzes ein gelbes in Wasser leicht lösliches Pulver bildet.

Zur Reinigung und Trennung von o- und p-Toluolsulfamid verwenden R. Barge und L. Givaudan (D. R. P. Nr. 154 655) zur vollständigen oder fractionirten Fällung der ätzalkalischen Lösung der Sulfamide normale Ammoniumsalze. 200 k Toluolsulfamidgemisch, enthaltend etwa 130 k o-Amid und 70 k p-Amid, werden in 235 l Natronlauge von 23° Bé. (mit einem Gehalt von 200 g NaOH im Liter Lauge) gelöst und mit 35 k Chlorammonium (in 80 bis 90 l Wasser gelöst) versetzt. Man filtrirt vom entstehenden Niederschlage von o-Toluolsulfamid (110 k, trocken) ab und vermischt das Filtrat mit weiteren 10 k Chlorammonium, wodurch der Rest des o- und ein Theil des p-Toluolsulfamides niedergeschlagen wird. Der Niederschlag geht zurück in den Fabrikbetrieb und wird zusammen mit der nächsten Rohamidportion weiter verarbeitet. Aus der Lauge kann man den Rest des p-Toluolsulfamides in der beschriebenen Art und Weise ausfällen. — Je 370 k Rohamid (erhalten durch Amidirung von je 400 k flüssigem Toluolsulfochloridgemisch) wurden gelöst in je 300 k Aetznatronlauge von 38° Bé. Die Lösung wurde versetzt: I. mit Salzsäure von etwa 6° Bé. Ausbeute: 1. Fraction, geschleudert und gedeckt: 240 k o-Toluolsulfamid. — II. mit Chlorammoniumabfalllauge. Ausbeute: 1. Fraction, geschleudert und gedeckt: 260 k o-Toluolsulfamid. — Es wurde bei jedem Versuch die Fällung der ersten Fraction bis eben zum Erscheinen von p-Toluolsulfamid fortgesetzt. Das Decken des Fällungsproductes wurde bei jedem Versuche unter Anwendung der gleichen Menge Wasser bewirkt. — Es wird noch bemerkt, dass das bei der Anwendung von Chlorammoniumabfalllauge gemäss der Gleichung:

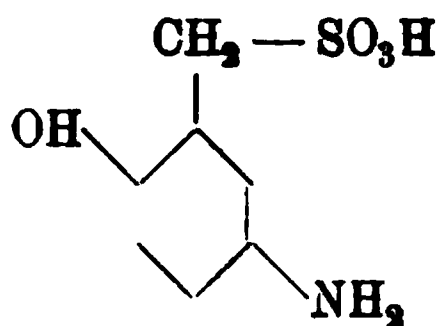


entweichende Ammoniak mit Leichtigkeit beinahe kostenlos wiedergewonnen werden kann, sofern man die Fällung in geschlossenen Apparaten vornimmt.

Zur Darstellung von Sulfosäuren des Benzaldehyds aus Toluolsulfosäuren durch Oxydation mit Superoxyd und Schwefelsäure führt die Chemische Fabrik vorm. Sandoz (D. R. P. Nr. 154 528) die Oxydation in Gegenwart von Schwefelsäureanhydrid

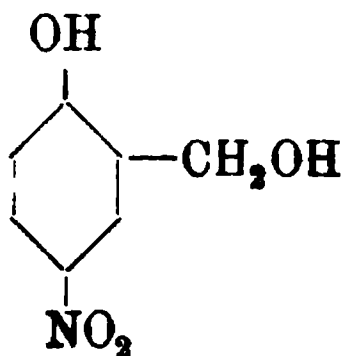
aus. — 10 k Toluol werden in bekannter Weise mittels Oleums in Disulfosäure übergeführt, wobei als Hauptproduct die 1.2.4-Verbindung entsteht; andererseits werden 50 k feinst gemahlener Braunstein oder besser regenerirtes Mangansuperoxyd in 500 k Schwefelsäureanhydrid von 25 Proc. SO_3 eingetragen und bei 15 bis 20° die Sulfirungsmasse unter Rühren zugegeben; die Temperatur steigt von selbst auf 30 bis 35°, man bleibt dabei 48 Stunden und sorgt dafür, dass immer überschüssiges Schwefelsäureanhydrid vorhanden ist, um das durch die fortschreitende Oxydation gebildete Wasser sofort zu binden; nachher wird auf Eis unter Zugabe von Natriumbisulfit gegossen. Nachdem alles überschüssige Mangandioxyd aufgelöst ist, wird in üblicher Weise gekalkt und vom Gips und Manganoxydulschlamm abfiltrirt; die eingeeengte Lösung der Aldehyddisulfosäure kann direct verwendet werden; zur Reindarstellung versetzt man die concentrirte wässerige Lösung des Natriumsalzes mit dem gleichen Volumen Methylalkohol, filtrirt die ausgeschiedenen Mineralsalze ab und dampft zur Hautbildung ein; durch Zugabe von etwas Alkohol krystallisirt das Dinatriumsalz der Aldehyddisulfosäure in gut ausgebildeten durchsichtigen Krystallen aus, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten. In Wasser ist es leicht löslich, schwerer in Alkohol; mit salzsaurem Phenylhydrazin entsteht ein äusserst leicht lösliches gelbliches Hydrazon, welches durch Alkohol ölig gefällt wird und nach einigen Stunden krystallinisch erstarrt. Mit Dimethyl- oder Diäthylanilin werden mit quantitativer Ausbeute die Leukomalachitgründisulfosäuren erhalten. — Zur Darstellung der Benzaldehyd-p-sulfosäure werden 40 k Mangansuperoxyd in 200 k Oleum von 25 Proc. eingetragen, dann unter Eiskühlung portionsweise die Lösung von 20 k p-toluolsulfosaures Natron in 40 k Monohydrat zugegeben; man hält die Temperatur zwischen 0 bis 10° und sorgt durch Zusatz von Oleum, dass die Masse immer schwach rauchend bleibt. Nach 24 Stunden wird aufgearbeitet, wie oben angegeben. Beim Erkalten der concentrirten, vom Gips abfiltrirten Lösung krystallisirt das Natronsalz der Benzaldehyd-p-sulfosäure in weissen, seidenglänzenden Nadeln aus; mit salzsaurem Phenylhydrazin entsteht sofort auch in ziemlich verdünnter Lösung ein schwer lösliches, krystallinisches, weisses Hydrazon. — Ersetzt man in diesem Beispiel die Lösung des p-toluolsulfosauren Natrons in Schwefelsäure durch eine solche von o-toluolsulfosaurem Natron, so erhält man in guter Ausbeute die Benzaldehyd-o-sulfosäure; die wässerige Lösung ihres Natriumsalzes, versetzt mit salzsaurem Phenylhydrazin, gibt ein voluminöses krystallinisches Hydrazon; mit Dimethylanilin entsteht die o-Sulfosäure des Leukomalachitgrüns. — In den Beispielen kann das Mangandioxyd durch andere Oxydationsmittel, wie Bleisuperoxyd, Chromsäure oder wasserfreie Chromate, ersetzt werden; das Oleum kann von Anfang an zugegeben werden oder allmählich in dem Maasse der Wasserbildung.

Zur Darstellung der m-Amido-o-oxybenzylsulfosäure der Formel:

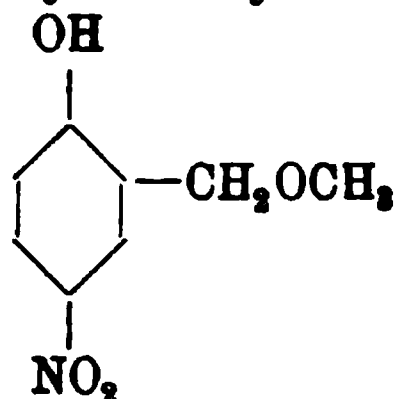


oder deren Salze reduciren die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 150313) die entsprechenden Nitroverbindungen. In eine Lösung von 13,4 Th. Natriumsulfit in 100 Th. Wasser werden 10 Th. m-Nitro-o-oxybenzylchlorid eingetragen. Nach mehrtägigem Stehen bei Zimmertemperatur, wobei es zweckmässig ist, öfters umzurühren, wird filtrirt und im Filtrat nach dem Ansäuren mit Salzsäure durch Aussalzen mit Kochsalz das Natriumsalz der m-Nitro-o-oxybenzylsulfosäure in guter Ausbeute erhalten. — 10 Th. derselben werden in 20 Th. Wasser gelöst und diese Lösung mit 15 Th. Zinkstaub bis zur Entfärbung gekocht. Vom Zinkschlamm wird abfiltrirt und im Filtrat durch Ansäuren mit Salzsäure die m-Amido-o-oxybenzylsulfosäure in Form von farblosen Nadeln abgeschieden. Die so erhaltene neue Sulfosäure bildet an der Luft beständige weisse Krystalle. Sie ist sehr leicht löslich in Alkalien, schwer löslich in kaltem und leichter löslich in heissem Wasser. Ihre Salze sind beständig. Durch Kochen mit Alkalien wird sie nicht verändert. Sie verbrennt, ohne vorher zu schmelzen. — 1 Th. m-nitro-o-oxybenzylsulfosaures Natrium wird mit 10 Th. conc. Salzsäure gemischt und zu der Mischung 2 Th. Zinn zugegeben. Die Reaction wird durch Erwärmen unterstützt. Nach beendeter Reduction lässt man erkalten, wobei sich die m-Amido-o-oxybenzylsulfosäure abscheidet. Dieselbe wird durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. — 1 Th. m-nitro-o-oxybenzylsulfosaures Natrium wird in 10 Th. 20proc. Essigsäure gelöst und in diese Lösung langsam und unter Kühlung 2 Th. Zinkstaub eingetragen. Wenn die Reduction beendet ist, wird filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich aus dem Filtrat die m-Amido-o-oxybenzylsulfosäure ab. — Die Reaction verläuft in gleicher Weise bei Verwendung anderer Reductionsmittel, z. B. einer salzsauren Zinnchlorürlösung, Zinkstaub und Natronlauge u. dgl. — Das Product soll als photographischer Entwickler und für therapeutische Zwecke verwendet werden.

Zur Darstellung von Amidooxybenzylalkoholen sowie deren Aethern und Estern reduciren dieselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 148977) die entsprechenden Nitroverbindungen. 1 Th. Nitrooxybenzylalkohol der Formel:



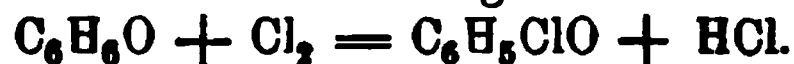
wird mit 10 Th. conc. Salzsäure gemischt und zu der Mischung 2 Th. Zinn zugegeben. Die Reaction tritt von selbst ein oder kann durch Erwärmen unterstützt werden. Nachdem die Reduction vollendet, lässt man erkalten, wobei sich das Zinndoppelsalz des neuen 4-Amido-1-oxy-2-benzylalkohols ausscheidet. Dasselbe wird in Wasser gelöst und mit Soda zerlegt. Aus dem so erhaltenen Gemisch wird der freie Amidoalkohol mit Aether extrahirt. Man gewinnt ihn in festem Zustande, indem man die ätherische Lösung im Kohlensäurestrom oder im Vacuum eindunstet. — Die Base krystallisirt in sehr schönen, fast farblosen Blättchen oder bei langsamer Krystallisation in dicken Krusten. Die Verbindung ist in warmem Wasser leicht, in kaltem Wasser weniger, in Alkohol und Aether, besonders in ersterem sehr leicht löslich. Er schmilzt unter sehr starker Bräunung undeutlich zwischen 135 bis 142°. Beim Liegen an der Luft, besonders in feuchtem Zustande, zersetzt sich die Base leicht unter Braunfärbung. Dagegen sind ihre Salze beständig. — 1 Th. Nitrooxybenzylmethylether der Formel:



wird in 2,5 Th. Alkohol und 4 Th. Wasser gelöst und mit 2 Th. Zinkstaub bis zur Entfärbung gekocht. Darauf wird heiss abgesaugt, mit Salzsäure angesäuert und bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Nach dem Erkalten wird das ausgeschiedene salzsaure Salz isolirt, in möglichst wenig Wasser gelöst und aus der so erhaltenen Lösung die freie Base des 4-Amido-1-oxy-2-benzylmethylethers mittels Soda abgeschieden. Die Base krystallisirt in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 124 bis 126°, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser sowie Alkohol leicht, in Aether ziemlich schwer löslich. Bei längerem Liegen an der Luft färbt sie sich braun. Die Salze sind beständig. — Auf ganz analoge Weise erhält man aus dem 4-Nitro-1-oxy-2-benzyläthylether den zugehörigen Amidoäther. Derselbe krystallisirt in farblosen glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 76 bis 78°, ist in Wasser leicht, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Er färbt sich bei längerem Liegen an der Luft bräunlich. Die Salze sind beständig. — 4 Th. 4-Nitro-1-oxy-2-benzylchlorid (erhältlich nach Pat. 132 475) gelöst in 4 Th. Eisessig werden mit einer Lösung von 2 Th. trockenem Natriumacetat in 4 Th. 50proc. Essigsäure zusammengegossen. Nach kurzer Zeit wird mit Wasser bis zur Trübung versetzt, wobei sich der 4-Nitro-1-oxy-2-benzylessigester in feinen gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 105 bis 107° abscheidet. Er wird abfiltrirt und getrocknet. — 1 Th. dieses Esters wird darauf in 2 Th. Eisessigsäure warm gelöst, 3 Th. Wasser zugegeben und langsam unter Kühlung 3 Th.

Zinkstaub eingetragen. Gegen Schluss der Reduction gibt man noch allmählich 3 Th. Wasser zu und kocht bis zur Entfärbung. Dann wird mit Wasser verdünnt, das Zink mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, abfiltrirt, das Filtrat salzsaurer gemacht und eingedampft, bis sich Krystalle des salzsauren Salzes abscheiden. Aus der so erhaltenen concentrirten Lösung des salzsauren Salzes wird nach dem Erkalten die freie Base des 4-Amido-1-oxy-2-benzylessigsäureesters mittels Soda abgeschieden. Dieselbe krystallisirt in farblosen, zu Krusten vereinigten Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 136 bis 137°. Die Base ist leicht löslich in warmem Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in Aether. Sie wird an der Luft ziemlich rasch bräun; die Salze sind beständig. — 10 Th. 2-Nitro-1-oxybenzylalkohol (erhältlich nach Pat. 136 680 — J. 1902, 40 — aus dem Einwirkungsproduct von Chlormethylalkohol auf o-Nitrophenol) werden in 25 Th. Alkohol und 30 Th. Wasser gelöst und mit 30 Th. Zinkstaub bis zur Entfärbung gekocht. Nach Zugabe von weiteren 20 Th. heissen Alkohols wird vom Zink abgesaugt. Das mit Salzsäure versetzte und durch Eindampfen concentrirte Filtrat scheidet beim Versetzen mit Soda die freie Base des 2-Amido-1-oxybenzylalkohols ab. Dieselbe krystallisirt in fast farblosen, sehr feinen Nadeln, welche unscharf zwischen 112 und 114° schmelzen. — Die Base ist schwer in Wasser, ziemlich schwer in Aether, leichter in Alkohol löslich. Sie färbt sich an der Luft braun. Die Salze sind beständig. — Die neuen Producte sollen für therapeutische Zwecke und als photographische Entwickler verwendet werden.

Zur Herstellung von o-Chlorphenol lässt W. Lossen (D. R. P. Nr. 155 631) moleculare Mengen von Phenol und Chlor in Tetrachlorkohlenstoff oder anderen ähnlichen indifferenten Lösungsmitteln unter starker Abkühlung auf einander einwirken. Zu einer stark abgekühlten Lösung von 94 Th. Phenol in etwa 750 Th. Tetrachlorkohlenstoff wird eine Lösung von 71 Th. Chlor in etwa 1200 Th. Tetrachlorkohlenstoff langsam und unter Vermeidung von Temperaturerhöhung zugegeben. Die Reaction verläuft nach der Gleichung



Die Flüssigkeit bleibt farblos. Dann wird der Tetrachlorkohlenstoff abdestillirt; der während des Chlorirens und Destillirens entweichende Chlorwasserstoff kann aufgefangen werden; das Lösungsmittel kann quantitativ zurückerhalten werden. Das nach Verjagen desselben übrig bleibende Product enthielt 28,3 Proc. Chlor; für Monochlorphenol berechnen sich 27,6 Proc. Bei einer fractionirten Destillation desselben wurde ein Destillat erhalten, von welchem 82 Proc. einen Siedepunkt von 176 bis 187° und einen Chlorgehalt von 27,5 Proc. hatten. Der Siedepunkt des Restes (18 Proc.) lag zwischen 187 und 210°; der Chlorgehalt betrug 30 Proc., demnach bestand auch dieser Rest vorzugsweise aus Monochlorphenol. Der Benzoyl ester war flüssig; derjenige des p-Chlorphenols ist fest. — In 94 Th. Phenol, gelöst in etwa 1600 Th. Benzol, wurden 71 Th. Chlor eingeleitet bei der Temperatur des schmelzenden

Benzols. Auch hier blieb die Lösung farblos. Die Weiterverarbeitung war wie oben. Das Hauptproduct war o-Chlorphenol.

Zur Darstellung von Azinderivaten werden nach Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 148 113) Tri- oder höher nitrierte Diphenylamin-derivate, in welchen mindestens zwei Nitrogruppen auf die beiden Benzolkerne des Diphenylamins derart vertheilt sind, dass die eine Nitrogruppe in Orthostellung, die andere in Metastellung zur Imidgruppe steht, mit Lösungen von Schwefelnatrium im Ueberschuss bei mässiger Temperatur, keinesfalls aber über 100° behandelt. 30 k Trinitrodiphenylamin (aus 1.2.4-Chlordinitrobenzol und meta-Nitranilin) werden mit einer mässig verdünnten, überschüssigen, wässrigen Lösung von Schwefelnatrium erwärmt. Die Reaktionsmasse färbt sich zuerst schmutzig grün, dann erfolgt unter lebhafter spontaner Reaction Abscheidung bronzefarbiger Krystallblättchen. Nach dem Erkalten wird filtrirt, gewaschen, gepresst und getrocknet. — In derselben Weise erhält man das Eurhodin aus dem Trinitrophenyltolylamin (gewonnen aus 1.2.4-Chlordinitrobenzol und Amidonitrotoluol $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{NO}_2$, 1, 4, 6); 32 k dieses Productes werden wie oben mit Schwefelnatrium behandelt. Das so dargestellte Product unterscheidet sich von dem nach 1 dargestellten dadurch, dass alle Farbenreactionen durchweg gelber sind. — Auch die anderen Nitrodiphenyl-derivate zeigen die gleiche Reaction. Die nach dem beschriebenen Verfahren dargestellten Producte sollen zur Farbstoffdarstellung verwendet werden.

Zur Darstellung der Amidophenolsulfosäure $\text{OH}:\text{NH}_2:\text{SO}_3\text{H} = 1:4:5$ erhitzen Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 150 982) die Nitroacetylmetanilsäure $\text{C}_6\text{H}_3:\text{HNCOC}_6\text{H}_5:\text{NO}_2:\text{SO}_3\text{H} = 1:4:5$ mit wässrigen Alkalien oder Alkalicarbonaten auf 100° übersteigende Temperaturen in geschlossenen Gefässen, entfernen aus dem erhaltenen Reaktionsproducte das Nitroresorcin und reduciren die entstandene Nitrophenolsulfosäure. — 240 k acetylmetanilsaures Natron werden bei 0° in 1500 k Schwefelsäure von 66° eingerührt. Man lässt sodann unter Kühlung 160 k Mischsäure, enthaltend 38,5 Proc. HNO_3 , einfließen. Ist alle Mischsäure eingetragen, so lässt man die Temperatur nach und nach freiwillig auf 15 bis 20° steigen und etwa 12 Stunden stehen. Hierauf giesst man unter gutem Rühren auf 1750 k Eis, worauf sich die Nitroacetylmetanilsäure in schweren, sandigen Krystallen abscheidet; sie wird abfiltrirt und gepresst. Die Presskuchen werden mittels Soda in etwa 7 hl Wasser zur Lösung gebracht, mit etwa 250 k Natronlauge 40° Bé. versetzt und in einen Druckkessel 3 Stunden lang auf 120 bis 130° erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Druckkesselinhalt mit Salzsäure angesäuert (wobei schweflige Säure entweicht) und mit Aether oder Benzol ausgeschüttelt. Als Rückstand des Extractionsmittels verbleibt nach dem Abdestilliren desselben das Nitroresorcin, das durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser in feinen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 115° erhalten wird. Die vom Extractionsmittel getrennte wässrige Lösung enthält die Nitrophenolsulfosäure, die sich durch die Neutralsalze der

Alkalien zum Theil aussalzen lässt. Zur weiteren Verarbeitung ist es aber nicht erforderlich, diese zu isoliren, vielmehr kann die Lösung direct nach dem Befreien von schwefliger Säure mit Soda neutralisirt und mit Eisen und Essigsäure reducirt werden. Die in üblicher Weise von Eisen befreite Reactionsauge wird mit Salzsäure angesäuert, wobei sich die Amidophenolsulfosäure ($\text{OH}:\text{NH}_2:\text{SO}_3\text{H} = 1:4:5$) in derben Blättern abscheidet. — Zur Trennung des Nitroresorcins kann auch der Druckkesselinhalt mit Salzsäure genau neutralisirt und sodann abgekühlt werden. Das Nitroresorcin krystallisirt hierbei als Mononatriumsalz so gut wie vollständig aus. Die abfiltrirte Lösung wird alsdann wie oben angedeutet verarbeitet.

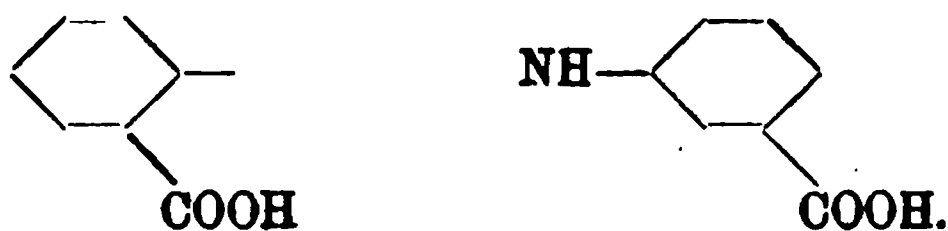
Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 153 123) wird die Nitroacetylmetanilsäure, anstatt mit wässerigen Alkalien oder Alkalicarbonaten auf eine 100° übersteigende Temperatur zu erwärmen, zur Vermeidung der Entstehung von Nitroresorcin mit verdünnten Alkalien am Rückflusskühler bis zum Auftreten von Alkalisulfiten in der Reactionsauge erhitzt. — Die aus 240 k Acetylmetanilsäure erhaltene Nitroverbindung wird mittels Soda in etwa 7 hl heissen Wassers zur Lösung gebracht, so dass das Gesamtvolumen etwa 10 hl beträgt. Man fügt nun 250 k Natronlauge von 40 Bé. hinzu und kocht unter Rückfluss 4 bis 5 Stunden, d. h. bis die beginnende Abspaltung der Sulfogruppe durch Auftreten von schwefliger Säure in einer angesäuerten Probe sich bemerkbar macht. Die Reactionsmasse enthält nun die Nitrophenolsulfosäure.

Die Darstellung von p-Amidophenol und kernsubstituirtten Derivaten desselben durch elektrolytische Reduction von Nitrobenzol und solchen Substitutionsproducten, deren p-Stellung zur Nitrogruppe frei ist, bei Gegenwart von Schwefelsäure, geschieht nach F. Darmstädter (D. R. P. Nr. 150 800) durch die Verwendung von Kathoden aus Kohle. — Man elektrolysirt eine Lösung von 100 g Nitrobenzol in 1 k Schwefelsäure von 85 Proc. unter Anwendung einer Stromdichte von 4 Amp. auf 1 qd mittels Kohlenkathoden. Hierbei werden über 80 Proc. des Nitrobenzols in p-Amidophenol umgewandelt, während bei Verwendung von Kupferkathoden höchstens 40 Procent, von Zinnkathoden nicht mehr wie 30 Procent Ausbeute erzielt werden konnten. — Die gleiche Wirkung wie bei Nitrobenzol haben Kohlenkathoden auch bei der elektrolytischen Reduction anderer Nitrokohlenwasserstoffe und sonstiger aromatischer Nitrokörper, die in schwefelsaurer Lösung reducirbar sind.

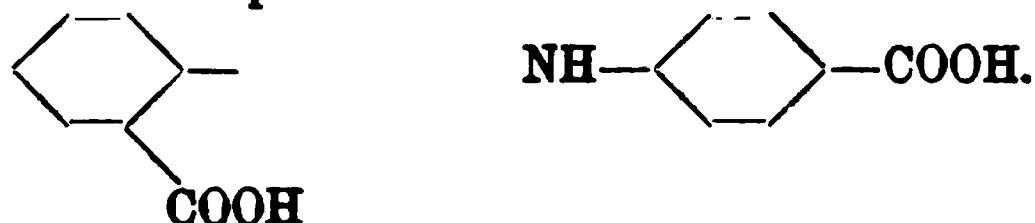
Zur Herstellung der 2.6-Tetrazophenol-4-sulfosäure lassen die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 148 085) die Lösungen der Tetrazoverbindungen der 2.6-Diamidoalkylphenol-4-sulfosäuren mit oder ohne Zusatz säurebindender Mittel einige Zeit stehen oder erwärmen gelinde. — Zur Darstellung der 2.6-Tetrazophenol-4-sulfosäure werden 240 Th. 2.6-Diamidoanisol-4-sulfosaures Natron nebst 140 Th. Natriumnitrit in der nöthigen Menge Wasser gelöst und die auf etwa 10° gehaltene Lösung

in kalte verdünnte Salzsäure, welche etwa 160 Th. HCl enthält, einfließen gelassen. Die Mischung färbt sich direct schwach gelb und nach längerem Stehen, während man die Temperatur auf 15 bis 20° erhöht, ist die Bildung der 2.6-Tetrazophenol-4-sulfosäure beendet und die Lösung kann direct weiter auf Farbstoff verarbeitet werden. — An Stelle des Anisolderivates kann die 2.6-Diamidophenetol-4-sulfosäure oder ein anderes entsprechend constituirtes Alkylphenolderivat treten; man erhält auch dann die Tetrazophenolsulfosäure unter Abspaltung von Alkohol; ferner kann man den Alkoxy austausch durch säurebindende Mittel, z. B. durch Aetzalkalizusatz und späteres Wiederansäuern beschleunigen. — Die 2.6-Dinitromethylphenol-4-sulfosäure z. B. kann durch Dinitrirung der Methylphenol-4-sulfosäure oder Weinternitrirung ihrer Ortho-Mononitroverbindung erhalten werden. In Form ihres Kalisalzes bildet sie (im Gegensatz zu den intensiv gelb gefärbten Salzen der bekannten 2.6-Dinitrophenol-4-sulfosäure) fast farblose flache Nadeln, die sich am Licht gelb färben und durch Behandlung mit gewissen säurebindenden Mitteln in die neutralen Salze der Dinitrophenolsulfosäure übergehen. Durch Reduction in saurer oder neutraler Lösung, z. B. durch Eisen nach bekannter Methode, erhält man aus der 2.6-Dinitromethylphenol-4-sulfosäure die entsprechende Diamidosäure, welche in freier Form farblose, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln bildet.

Zur Darstellung von Diphenylamin dicarbonsäuren erhitzen dieselben Farberwerke (D. R. P. Nr. 148 179) moleculare Gemenge von Alkalisalzen der o-Chlorbenzoësäure und einer Amidobenzolcarbonsäure in wässriger Lösung bei Anwesenheit von Kupfer oder von Kupfersalzen auf höhere Temperatur. — Zur Darstellung der Diphenylamin-di-o-carbonsäure (vgl. J. 1903, 73) werden 175 Th. anthranilsaures Kali, 195 Th. o-chlorbenzoësaures Kali oder die äquivalenten Mengen anderer Alkalisalze derselben Säuren, 250 Th. Wasser und 1 Th. Kupferpulver oder die entsprechende Menge eines Kupfersalzes zusammen im Druckgefäß 3 bis 4 Stunden auf 115 bis 120° erhitzt. Nach dem Erkalten ist die Flüssigkeit zu einem Brei feiner, dunkel gefärbter Krystallnadeln des sauren Kalisalzes der Diphenylamin-di-o-carbonsäure erstarrt; diese werden abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen. Dieses saure Kalisalz ist schwer löslich auch in warmem Wasser, dagegen leicht löslich in warmen, verdünnten Alkalilaugen. Beim Uebersättigen der alkalischen Lösung mit Mineralsäuren fällt die Diphenylamin-di-o-carbonsäure als krystallinischer Niederschlag von bekannten Eigenschaften aus. Eine weitere Menge der Säure erhält man, wenn man die Mutterlauge des sauren Kaliumsalzes mit Mineralsäuren übersättigt und die hierbei ausfallende rohe Dicarbonsäure zwecks Entfernung von etwas beigemengter o-Chlorbenzoësäure mit Alkohol auskocht. — Ersetzt man die anthranilsauren Salze durch Salze der m-Amidobenzoe Säure, so erhält man nach dem gleichen Verfahren die Diphenylamin-di-o-m-carbonsäure



Diese stimmt in ihren Eigenschaften mit der vorigen sehr nahe überein und schmilzt, nach vorhergehendem Sintern, unter stürmischer Zersetzung bei 281 bis 282°. — Verwendet man endlich an Stelle der anthranilsauren bez. m-amidobenzoësauren Alkalien in vorstehenden Ansätzen die Salze der p-Amidobenzoëssäure, so gelangt man zu der Diphenylamin-di-o-p-carbonsäure



Diese Säure ist erheblich leichter in Alkohol löslich als ihre bei den vorgenannten Isomeren; sie schmilzt unter Zersetzung bei 282 bis 283°.

Zur Darstellung von Phenylamidoacetonitril bez. dessen Homologen bringen die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 151 538) Anilin bez. dessen Homologe in wässriger, alkoholischer oder wässerigalkoholischer Lösung in Wechselwirkung mit Blausäure und Formaldehyd. — 9,3 k Anilin, 6,5 k Cyankalium (100proc.), 7,5 k Formaldehyd (40proc.) und 12,0 k Salzsäure (30proc.) oder 13,0 k salzsaures Anilin, 7,5 k Formaldehyd und 6,5 k Cyankalium (100proc.) oder 9,3 k Anilin, 13,5 k Blausäure (20proc.), 7,5 k Formaldehyd (40proc.) werden zusammen in etwa 150 bis 200 l Wassergelöst. Die Lösung trübt sich alsdann schon in der Kälte, rascher in der Wärme und scheidet das Phenylamidoacetonitril als Oel ab, welches nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Aus Aether-Ligroin umkrystallisirt schmilzt es bei 43°. — Arbeitet man statt in einer wässrigen in einer alkoholischen bez. wässerigalkoholischen Lösung, so ändert sich an der Arbeitsweise nichts, nur bleibt das entstehende Nitril ganz oder theilweise gelöst und scheidet sich erst aus nach dem Abdestilliren des Alkohols. Ersetzt man in obigen Beispielen das Anilin durch seine Homologen, so erhält man die bekannten Homologen des Phenylamidoacetonitrils. Das Phenylamidoacetonitril und seine Homologen dienen zur Herstellung der Phenylamidoessigsäure und deren Homologen, welche bekanntlich zur Darstellung von Indigofarbstoffen Verwendung finden.

Zur Darstellung von Phenylmethyramidochlorpyrazol behandeln dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 153 861) 1-Phenyl-3-methyl-4-arylazo-5-chlorpyrazole mit sauren Reductionsmitteln. 10 Th. 1-Phenyl-3-methyl-4-benzolazo-5-chlorpyrazol und 4 Th. granulirtes Zinn werden mit 10 Th. Alkohol übergossen, 5 Th. concentrirter Salzsäure und 5 Th. concentrirter Zinnchlorürlösung zugegeben und geführt. Die Reaction beginnt von selbst und wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Die entstandene neue Base kann

in üblicher Weise nach Entfernung des Zinns durch Schwefelwasserstoff und Eindampfen der Lösung (zweckmässig im Vacuum) in Form des krystallinischen salzsauren Salzes isolirt werden. Dies lässt sich aus Alkohol umkrystallisiren. Aus der wässerigen Lösung des Chlorhydrats scheidet überschüssiges Alkali die freie Base als Oel ab, das sich in Aether aufnehmen lässt. Beim Abdestilliren des Aethers erhält man dann das Phenylmethyramidochlorpyrazol als Oel, das bald zur Krystallmasse erstarrt. Es krystallisirt aus Petroläther in Tafeln, die bei 49° schmelzen; in Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Sein Chlorhydrat krystallisirt aus Alkohol in Blättchen, deren Zersetzungspunkt bei 220° liegt; mit salpetriger Säure gibt es eine Diazoverbindung. — In gleicher Weise gestaltet sich das Verfahren, wenn an Stelle des Phenylmethylbenzolazochlorpyrazols ein anderes 1-Phenyl-3-methyl-4-arylazo-5-chlorpyrazol saurer reducirt wird. — 1-Phenyl-3-methyl-4-o-toluolazo-5-chlorpyrazol (3 Th.) werden mit Alkohol (10 Th.) und 50proc. Essigsäure (10 Th.) angerührt und unter Zusatz von Eisenfeile (3 Th.) auf dem Wasserbad erwärmt. Dann verdünnt man mit heissem Wasser, filtrirt und dampft ein. Aus dem Rückstand kann durch Soda das Phenylmethyramidochlorpyrazol frei gemacht und in Benzol aufgenommen werden. Von beigemengtem o-Toluidin ist es durch Destillation mit Wasserdampf zu trennen. — Das Phenylmethyl-4-o-toluolazochlorpyrazol wird durch Einwirkung von diazotirtem o-Toluidin auf Phenylmethylpyrazol und Erhitzen des so entstehenden Phenylmethyl-o-toluolazopyrazolons (1 Th.) mit Phosphoroxychlorid (1,5 Th.) auf 100° erhalten; jenes Toluolazochlorpyrazolon bildet orangegelbe Nadelchen, die bei 97° schmelzen; das o-Toluolazopyrazolon bildet rothe, bei 183° schmelzende Nadelchen. Den genannten o-Toluolazoderivaten entsprechen die mit p-Phenetidin erhältlichen Derivate 1-Phenyl-2-methyl-4-p-phenetolazo-5-pyrazolon, das feine orangerothe Nadeln vom Schmp. 159° bildet, und das 1-Phenyl-3-methyl-4-p-phenetolazochlorpyrazol, das bei 123° schmilzt und in orangegelben Blättchen krystallisirt. — Zur Reduction des Phenetolazochlorpyrazols löst man es in zehnfacher Menge Eisessig (90proc.) und trägt unter Rühren Zinkstaub ein. Man erwärmt auf dem Wasserbad, übersättigt die filtrirte entfärbte Lösung mit Aetznatron und schüttelt mit Aether aus. Von beigemengtem Phenetidin kann das Amidochlorpyrazol durch Wasserdampf getrennt und durch Krystallisation des Chlorhydrats rein gewonnen werden. — Die Verbindung ist von technischem Interesse, da sie durch Methylierung und Einwirkung von Alkali in das Phenyldimethyldimethylamidopyrazolon übergeführt werden kann.

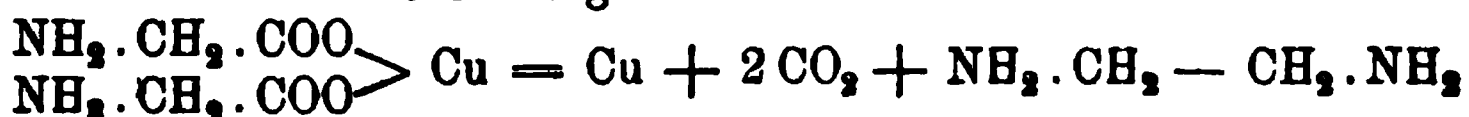
Zur Darstellung von p-p¹-Diamidoformyl(acetyl)-diphenylamin reduciren dieselben Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 156388) p-p¹-Dinitroformyl(acetyl)-diphenylamin mit Eisen unter Zusatz von wenig Säure und trennen die Base mit Hilfe des leicht löslichen Sulfates vom überschüssigen Eisen.

14 k des fein gemahlenen, mit etwas Wasser angeschlemmten p-p¹-Dinitroformyldiphenylamins werden langsam eingetragen in ein auf 60 bis 90° erwärmtes Gemisch von 30 k Eisenspänen, 250 l Wasser und etwa $\frac{1}{2}$ k Schwefelsäure 66° B. und so lange bei dieser Temperatur (etwa 5 Stunden lang) gut durchgeführt, bis der in der Reductionmasse suspendirte Niederschlag nicht mehr braun, sondern schwarz erscheint. Man versetzt dann die auf 40 bis 50° abgekühlte Masse direct mit 20 bis 40 k 50proc. Schwefelsäure, bis saure Reaction eingetreten ist und Wasserstoffentwicklung beginnt, filtrirt dann und fällt aus dem Filtrat nach dem Abkühlen die Base mit essigsaurem Natrium aus. Das p-p¹-Diamidoformyldiphenylamin wird so in kleinen, nur wenig gefärbten Krystallen erhalten und lässt sich durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol weiter reinigen. — Das p-p¹-Diamidoformyl(acetyl)-diphenylamin kann zur Herstellung einer neuen Klasse von Azofarbstoffen Verwendung finden, da es sich glatt tetrazotiren und mit Azocomponenten kuppeln lässt, andererseits bildet es aber auch ein vorzügliches Ausgangsmaterial zur Gewinnung des erwähnten p-p¹-Diamidodiphenylamins. Zwecks Darstellung dieser letzteren Base ist es nicht vortheilhaft, die Acidylverbindungen in fester Form abzuscheiden, sondern man kann das nach dem Ansäuern der Reduction erhaltene Filtrat direct weiter verarbeiten, indem man es mit Schwefelsäure übersättigt und aufkocht. Beim Erkalten krystallisirt dann das schwer lösliche Sulfat des p-p¹-Diamidodiphenylamins aus, während geringe Mengen isomerer Basen in Lösung bleiben. — Wird an Stelle von p-p¹-Dinitroformyldiphenylamin das p-p¹-Dinitroacetyldiphenylamin verwendet, so erhält man dieselben Ergebnisse, nur verläuft hier die Verseifung etwas langsamer.

Zur Darstellung von Acetylphenylglycin-o-carbonsäure behandeln D. Vorländer und E. Mummé (D.R. P. Nr. 147 633) Phenylglycin-o-carbonsäure in Gegenwart von Säuren, wie Schwefelsäure oder Chlorwasserstoff, oder die Additionsproducte aus Phenylglycin-o-carbonsäure und Säuren mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid. Man schüttelt 10 Th. Phenylglycin-o-carbonsäure mit einer Mischung von 20 Vol. Essigsäureanhydrid und 5,5 Th. Schwefelsäuremonohydrat; die Phenylglycin-o-carbonsäure löst sich nach kurzer Zeit auf. Nach 24stündigem Stehen wird die Lösung auf 30 Th. Eis gegossen, wonach die Acetylphenylglycin-o-carbonsäure auskrystallisirt. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser schmilzt die Säure bei 213° unter Zersetzung, — Man schüttelt 16 Th. des aus Phenylglycin-o-carbonsäure und Schwefelsäure bestehenden getrockneten Additionsproductes (welches z. B. aus einer Lösung der Phenylglycin-o-carbonsäure in 60 bis 70proc. Schwefelsäure auskrystallisirt) mit 30 Vol. Essigsäureanhydrid. Nach 24stündigem Stehen der erhaltenen Lösung gewinnt man die Acetylverbindung wie oben. — Eine Mischung von 10 Th. Phenylglycin-o-carbonsäure, 50 Th. concentrirter Schwefelsäure und 30 Vol. Essigsäureanhydrid wird 3 Stunden im Wasserbade bei etwa 60° erwärmt. Die

Acetylsäure fällt nach dem Abkühlen und Eingiessen auf 50 Th. Eis aus. — Man gibt 10 Th. Phenylglycin-o-carbonsäure in kleinen Portionen zu 30 Vol. Essigsäureanhydrid, welches vorher unter Kühlung mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt ist, also mehr Chlorwasserstoff enthält, als zur Bildung von Acetylchlorid erforderlich wäre. Nach 24stündigem Stehen der Lösung wird die Acetylphenylglycin-o-carbonsäure mit 50 Th. Eis abgeschieden. — Zu einer Lösung von 10 Th. Phenylglycin-o-carbonsäure in 30 Th. Schwefelsäuremonohydrat setzt man allmählich 20 Vol. Acetylchlorid. Man erwärmt die Mischung 2 bis 3 Stunden im Wasserbade auf 50° und gewinnt die Acetylverbindung aus der klaren Lösung in der beschriebenen Weise.

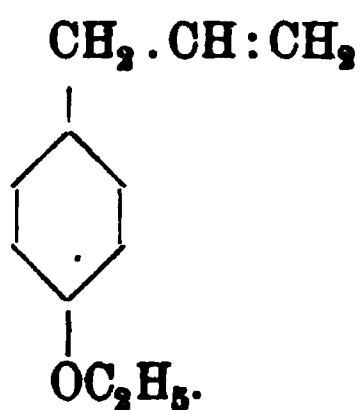
Zur Darstellung von Nitro- und Amidokohlenwasserstoffen werden nach M. Lilienfeld (D. R. P. Nr. 147 943) Lösungen von Kupfersalzen der Nitro- oder Amidocarbonsäuren der Elektrolyse unterworfen. In 100 cc Wasser wurden bei 50° 2 g Glykokollkupfer gelöst und bei einer Stromstärke von 0,1 Amp. auf 1000 qmm und einer Spannung von 1,75 Volt die Lösung elektrolysiert, wobei nach und nach 8 g Glykokollkupfer nachgetragen wurden. Das entstandene Aethylendiamin wurde aus der Lösung in Form seines Chlorhydrats abgeschieden und betrug die Menge 5,8 g = einer Ausbeute von 95 Proc. Der Reactionsverlauf dürfte sich hierbei aller Wahrscheinlichkeit nach durch die Gleichung



wiedergeben lassen. — 8 g p-amidobenzoësaures Kupfer ergaben bei 0,1 Amp. und 2,15 Volt 3,5 g Benzidin = einer Ausbeute von 81,5 Proc. 25 g p-nitrobenzoësaures Kupfer lieferten bei 0,1 Amp. und 2,82 Volt 11 g p-Dinitrodiphenyl = einer Ausbeute von 71 Proc. — Aus diesen Beispielen geht somit hervor, dass bei der Elektrolyse von amido- bez. nitrosubstituirtten Säuren bez. deren Kupfersalzen die entsprechenden substituirtten Kohlenwasserstoffe in guter Ausbeute entstehen. — Um im Sinne dieses Verfahrens Amidoverbindungen herzustellen, ist es nicht erforderlich, von den entsprechenden Amidosäuren auszugehen, vielmehr kann man die leichter zugänglichen Nitrosäuren in Form ihrer Kupfersalze elektrolysiren und hierauf die entstandenen Nitrokörper in bekannter Weise, z. B. auf elektrolytischem Wege, also durch Fortsetzung der Elektrolyse bis zur Reduction der Nitrogruppen, in Amidoverbindungen umwandeln. — An Stelle der Kupfersalze, wenn auch nicht mit demselben Vortheil, können auch andere Schwermetallsalze treten, und zwar Salze solcher Metalle, welche das Lösungsmittel (Wasser) nicht zersetzen und gegen dieses indifferent sind. — Dieses Verfahren lässt sich auch auf Substitutionsproducte der Amido- und Nitrosäuren ausdehnen.

Zur Darstellung von p-Allylphenolalkyläthern behandelt A. Verley (D. R. P. Nr. 154 654) die aus einem p-Bromphenolalkyläther und metallischem Magnesium entstehende Magnesiumverbindung mit einem Halogenallyl. Zur Darstellung von p-Allylanisol

geht man vom p-Bromanisol aus. Man bringt in einen geräumigen Kolben 7,5 k Magnesium in kleinen Stücken und giesst auf das Metall 10 l einer Lösung von 51,2 k p-Bromanisol in 150 k trockenem Aether. Es erfolgt bald eine Reaction, die durch weiteren Zusatz der ätherischen Lösung von Bromanisol aufrecht erhalten wird. Beim Eintreten der Reaction wird das Metall mit einem feinen Ueberzug bedeckt, der allmählich an die Oberfläche der Flüssigkeit steigt. Wenn die Reaction beendet ist, verschwindet der Ueberzug und das Magnesium ist fast vollständig in Form der Organomagnesiumverbindung gelöst. Sobald die Reaction beendet ist, gibt man langsam zu der Mischung 35 k Allylbromid und kocht einige Stunden am Rückflusskühler, filtrirt die ätherische Lösung ab, behandelt mit Wasser, verdampft aus der abgetrennten ätherischen Lösung den Aether und destillirt dann zunächst unter gewöhnlichem Druck und hierauf im Vacuum. Der zwischen 70 bis 75° bei 25 mm Druck übergehende Antheil besteht aus Anisol. Der zwischen 108 bis 114° bei 25 mm Druck übergehende Antheil besteht aus rohem p-Allylanisol. Die Ueberführung in die entsprechende Propenylverbindung, das Anethol, erfolgt durch Kochen mit alkoholischem Kali nach den bekannten Methoden. Das erhaltene Anethol wird durch Destillation und Krystallisation gereinigt. — An Stelle der 35 k Allylbromid kann man in dem Beispiele 18,6 k Allylchlorid oder 48,6 k Allyljodid benutzen. — Die Homologen des p-Bromanisols, z. B. p-Bromphenetol, reagiren in analoger Weise mit metallischem Magnesium. Man erhält aus p-Bromphenetol p-Allylphenetol



Man verwendet in dem obigen Beispiel an Stelle der 51,2 k p-Bromanisol 55 k p-Bromphenetol, während die weiteren Mengenverhältnisse gleich bleiben. Die Verbindung hat einen ähnlichen Geruch wie p-Allylanisol und siedet bei 113 bis 114° unter 20 mm Druck, bei 224° unter 750 mm. Das isomere p-Propenylphenetol siedet bei 241° unter 750 mm und schmilzt bei 61°. Es hat einen an Anis erinnernden Geruch.

Zur Darstellung von Phenyläther-o-carbonsäure erhitzt die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 150 323) Salze der o-Chlorbenzoësäure mit Phenol unter Zusatz von geringen Mengen Kupfer bez. Kupfersalzen. Man löst in 80 Th. Phenol 20 Th. o-chlorbenzoësaures Kalium auf, fügt 0,1 Th. Kupferbronze oder Kupferacetat hinzu und erhitzt zum Sieden. Die Lösung färbt sich erst schwach grün, entfärbt sich alsbald vollständig

und es scheidet sich Kaliumchlorid aus. Man treibt nun das unangegriffene Phenol mit Wasserdampf ab und reinigt die zurückbleibende Phenyläther-o-carbonsäure durch Lösen in Natriumcarbonat, Filtrieren und Wiederausfällen mit Salzsäure. Das so erhaltene Product schmilzt bei 113°. Die Phenyläther-o-carbonsäure soll als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Farbstoffen dienen.

Zur Darstellung von Indophenolen aus p-Amidophenol, p-Amido-o-kresol, p-Amido-m-kresol oder p-Amido-o-chlorphenol einerseits und Phenol, m-Kresol oder o-Kresol andererseits nimmt dieselbe Actiengesellschaft (D. R. P. Nr. 157 288) die gemeinsame Oxydation der Körper dieser beiden Klassen mit einem alkalischen Oxydationsmittel bei einer Temperatur vor, welche während des Hauptverlaufes der Reaction unterhalb 0° liegt. — Es werden z. B. 14,6 k salzsaures p-Amidophenol in etwa 70 l Wasser gelöst; andererseits löst man 9,4 k Phenol in 33 k Natronlauge von 40° Bé. und 30 l Wasser auf. Beide Lösungen werden abgekühlt, miteinander vermischt und alsdann wird durch abermalige Abkühlung die Temperatur dieses Gemisches auf 0° gebracht. Inzwischen wird in einem mit Rührwerk versehenen Gefäß die 3,2 k Sauerstoff entsprechende Lösung von unterchlorigsaurem Natron mit so viel Salz verrührt, dass die nach Beendigung der Oxydation erhaltene Gesamtreaktionsflüssigkeit etwa 25 Proc. Salz enthält. Zu dieser mit Salz verrührten Lösung des Hypochlorits gibt man nun in Stücke zerschlagenes Eis, so dass die Temperatur auf etwa —16 bis —17° sinkt. Alsdann lässt man in diese Lösung die alkalische Lösung des p-Amidophenols und Phenols rasch einlaufen. Die Oxydation vollzieht sich fast momentan und die Temperatur steigt dabei zum Schlusse bis ungefähr auf 0°. Das entstandene Indophenol scheidet sich als Natriumsalz in grünlichglänzenden Krystallen ab, welche durch Abpressen von der schwach grünlich gefärbten Mutterlauge getrennt werden. — Man kann auch die Lösung des unterchlorigsauren Natrons durch geeignete andere Kühlvorrichtungen ohne Zusatz von Salz abkühlen, dann die Oxydation in der gleichen Weise vornehmen und nach Beendigung derselben das Fällungsmittel, wie z. B. Kochsalz, eintragen. Aus praktischen Gründen verdient jedoch das im obigen Beispiel beschriebene den Vorzug. — In ähnlicher Weise verfährt man, um p-Amidophenol mit o-Kresol oder m-Kresol zusammen zu oxydiren, oder um aus p-Amido-o-kresol bez. p-Amido-m-kresol und Phenol, o-Kresol oder m-Kresol die Indophenole darzustellen; ferner kann an Stelle des p-Amidophenols auch p-Amido-o-chlorphenol zur Anwendung gelangen. — Die so entstehenden Indophenole stehen sich in ihren Eigenschaften durchweg sehr nahe; sie lösen sich sämtlich in verdünnter Natronlauge mit schöner blauer Farbe auf; aus diesen Lösungen werden durch Zusatz von festem Kochsalz die Natriumverbindungen der Indophenole ausgefällt, und zwar zumeist in Gestalt krystallinischer Niederschläge, die getrocknet grün glänzende Pulver darstellen.

Zur Darstellung von ω -Sulfomethylverbindungen aromatischer Amine behandelt die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 156 760) die aus 2 Mol. einer primären oder secundären aromatischen Amidoverbindung der Formel Aryl NHX , worin X ein Wasserstoffatom oder Alkyl bedeutet, und 1 Mol. Formaldehyd erhältlichen sog. Diphenaminverbindungen mit Bisulfit. Zur Darstellung von α -Sulfomethyl-p-Toluidin werden 22,6 Th. Methylendi-p-toluidin (Ann. 302, 349) in 50 Th. einer 40proc. Natriumbisulfitlösung bei etwa 80° unter Umrühren eingetragen. Nachdem Lösung eingetreten ist, verdünnt man mit etwa dem gleichen Volumen warmen Wassers und trennt sodann die in öligor Form ausgeschiedene freie Base von der noch warmen wässerigen Lösung, welche die Bisulfitverbindung enthält. Letztere scheidet sich beim Erkalten in glänzenden weissen Krystallen aus und kann durch Eintragen in die concentrirte wässerige Lösung von 7,2 Th. Cyankalium in das Nitril übergeführt werden. — Zur Darstellung von ω -Sulfomethylanthranilsäure werden 29 Th. der in bekannter Weise darstellbaren Methylendianthranilsäure (Ann. 324, 118) in eine auf 80 bis 90° erwärmte Lösung von 30 Th. krystallisirten Natriumsulfits in 60 Th. Wasser unter Umrühren eingetragen. Die Formaldehydverbindung löst sich glatt auf; aus der klaren, gelb gefärbten Lösung scheidet sich beim Erkalten die bei der Reaction abgespaltene Anthranilsäure krystallinisch aus, während das neutrale Salz der ω -Sulfomethylanthranilsäure gelöst bleibt. Letztere kann durch Zugabe der äquivalenten Mengen Mineralsäure entweder als die freie ω -Sulfosäure oder noch vortheilhafter als deren in feinen gelblichweissen Nadeln oder Blättchen krystallisirendes saures Salz abgeschieden werden. — Zur Darstellung von ω -Sulfomethyläthylanilin werden 121 Th. Monoäthylanilin mit 40 Th. einer 38proc. Formaldehydlösung kurze Zeit bei Wasserbadtemperatur innig verrührt. Die hierbei entstehende Methylenverbindung $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2$ wird sodann in noch flüssigem Zustand einlaufen gelassen in 175 Th. einer auf etwa 80° erwärmten 30proc. Natriumbisulfitlösung. Sofort erfolgt Abscheidung von freiem Äthylanilin, welches von der wässerigen Lösung der Bisulfitverbindung in üblicher Weise getrennt wird. Diese krystallisirt beim Erkalten der Lösung in glänzenden weissen Blättchen aus, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind. — Versetzt man die wässerige Lösung der Bisulfitverbindung, wobei man gegebenenfalls die in oben beschriebener Weise erhaltene Lösung direct verwenden kann, mit der entsprechenden Menge Kaliumcyanid und erwärmt dann kurze Zeit auf dem Wasserbad, so scheidet sich das ω -Cyanmethyläthylanilin in sehr guter Ausbeute als farbloses, schwer erstarrendes Oel aus, das bei längerem Stehen sich allmählich gelb färbt. Das Nitril geht beim Stehen in concentrirter schwefelsaurer Lösung in das bei 114 bis 115° schmelzende Amid über, wird durch Schwefelammonium in das in glänzenden farblosen Blättchen krystallisirende Thyamid vom Schmelzpunkt 140° und durch Hydroxylamin in das bei 72° schmelzende Amidoxim umgewandelt.

Zur Darstellung von Säurenitrilen der allgemeinen Formel



worin R einen aromatischen Rest, R¹ Wasserstoff oder ein aliphatisches oder aromatisches Radical bedeutet, erhitzt dieselbe B a d. F a b r i k (D. R. P. Nr. 157 617) die aus aromatischen Amidverbindungen und aromatischen Aldehyden in äquimolecularem Verhältniss entstehenden sog. Schiff'schen Basen sowie die aus aromatischen Aminen und Aldehyden der Fettreihe entstehenden polymolecularen Condensationsproducte mit wässerigen oder wässerig alkoholischen Blausäurelösungen. — Zur Darstellung von ω -Cyanmethylanilin wird in einem mit Rührwerk versehenen Druckkessel eine Lösung von 70 Th. Cyankalium (95proc.) in 200 Th. Wasser und 300 Th. Eis allmählich mit der berechneten Menge Salzsäure versetzt; in die so erhaltene wässerige, etwa 5procentige Blausäurelösung werden alsdann 110 Th. Anhydroformaldehydanilin als fein zerriebenes Pulver eingetragen. Man rührt nun zunächst bei gewöhnlicher Temperatur, bis eine gleichmässige Paste entstanden ist und erhitzt sodann in geschlossenem Gefäss zwei Stunden im siedenden Wasserbad. Nach dem Erkalten lässt sich das erstarrte Nitril leicht von der wässerigen Lösung abfiltriren. Aehnlich läuft die Reaction bei Aethylidenanilin. — Zur Darstellung von Phenylanilidoacetonitril werden 90 Th. Benzylidenanilin mit 200 Th. gepulvertem Eis und 35 Th. Cyankalium 95proc. in einem Kessel verrührt und es wird zu dieser Mischung die nothwendige Menge Salzsäure einlaufen gelassen, bis eben schwache Congoreaction auftritt. Alsdann wird der Kessel verschlossen und 2 Stunden auf 140 bis 150° erhitzt. Nach dem Erkalten ist fast kein Blausäuregeruch mehr wahrzunehmen und es hat sich eine dunkle Krystallmasse gebildet, die nach einmaligem Umlösen aus Alkohol bei 85° schmilzt. — Zur Darstellung von ω -Cyanmethyl-p-toluidin wird die aus 107 Th. p-Toluidin und 79 Th. technischer 40proc. Formaldehydlösung erhältliche Anhydrobase in fein zerriebenem Zustand mit 510 Th. einer wässerigen 5,3proc. Blausäurelösung im verschlossenen Rührkessel während 2 Stunden unter Umrühren auf 80 bis 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Nitril abfiltrirt, gepresst und getrocknet. Es schmilzt bei 62°. — Zur Darstellung von ω -Cyanbenzyl- α -naphtylamin werden 143 Th. α -Naphtylamin in geschmolzenem Zustand auf dem Wasserbad mit 106 Th. Benzaldehyd gut verrührt. Unter Wasseraustritt bildet sich das Benzyliden- α -naphtylamin, das aus Alkohol umkrystallisirt bei 73 bis 74° schmilzt. Dieses wird fein zerrieben und im Rührkessel etwa 2 Stunden mit 675 Th. einer wässerigen 4proc. Blausäure auf die Temperatur des siedenden Wasserbades erhitzt. Das erhaltene Nitril schmilzt nach kurzem Waschen mit kaltem Alkohol bei 116 bis 117°. — In analoger Weise wird aus dem Benzyliden- β -naphtylamin (Schmelzpunkt 112°) das betreffende Nitril vom Schmelzpunkt 115° erhalten. — Zur Darstellung von

ω -Cyan-o-chlorbenzylanilin werden in einem verschliessbaren Rührkessel 140,5 Th. o-Chlorbenzaldehyd mit 93 Th. Anilin kurze Zeit gelinde erwärmt. Unter Wasseraustritt bildet sich die ölige Schiff'sche Base. Zu dieser gibt man 300 Th. Aethylalkohol und 250 Th. einer 11proc. wässerigen Blausäure und erhitzt das Gemisch im verschlossenen Kessel unter Umrühren während 2 Stunden auf 80 bis 100°. Nach dem Erkalten hat sich der grösste Theil des gebildeten Nitrils krystallinisch ausgeschieden, der Rest kann aus dem alkoholisch wässerigen Filtrat durch Wasser ausgefällt werden. Das Nitril schmilzt bei 77°.

Zur Ueberführung von Anthranilodiessigsäure in die Phenylglycin-o-carbonsäure bez. Anthranylsäure behandelt die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 149 346) die genannte Diessigsäure mit Oxydationsmitteln. — 20 Th. Anthranilodiessigsäure werden mit einer Lösung von 10 Th. Aetznatron in 200 Th. Wasser neutralisirt. Hierzu gibt man in der Kälte eine Lösung von 17 Th. Kaliumpermanganat in 200 Th. Wasser. Aus dem nach Vollendung der Reaction vom Braunsteinschlamm getrennten Filtrat kann man durch Mineralsäure die Phenylglycin-o-carbonsäure abscheiden. — 25 Th. Anthranilodiessigsäure werden mit 400 Th. Wasser auf 50° erwärmt. Hierauf gibt man 18 Th. Braunstein hinzu. Unter Kohlensäure- und Formaldehydentwicklung geht alsbald die Oxydation vor sich. Aus dem Filtrat kann man das Mangan durch Lauge abscheiden und durch Eindampfen die Salze der Phenylglycincarbonsäure bez. der Anthranilsäure gewinnen. — Oder 10 Th. Anthranilodiessigsäure werden in 200 Th. Wasser und der zur Neutralisation erforderlichen Menge Aetznatron gelöst. Andererseits löst man 54,5 Th. Kaliumferricyanid in 250 Th. Wasser und fügt 6,5 Th. Aetznatron hinzu. Die beiden Lösungen werden bei gewöhnlicher Temperatur gemischt. Sobald die Reactionen des Ferricyanwasserstoffes verschwunden sind, ist die Oxydation beendet, und die entstandene Phenylglycin-o-carbonsäure kann nach den üblichen Methoden isolirt werden.

Zur Darstellung von ω -Sulfomethylanthranilsäure behandelt dieselbe Bad. Fabrik (D. R. P. Nr. 155 628) das aus äquimolekularen Mengen Formaldehyd und Anthranilsäure entstehende, in verdünnten, kalten, wässerigen Alkalien unlösliche Condensationsproduct mit Sulfiten bez. Bisulfiten. — Zur Darstellung des Condensationsproducts aus Anthranilsäure und Formaldehyd werden 160 Th. einer feuchten Anthranilsäure von 85,6 Proc. Gehalt an reiner Säure mit 80 Th. einer technischen Formaldehydlösung von 40 Proc. zu einer Paste gut verrieben und diese dann einige Zeit auf 50 bis 60° erwärmt. Das Product erstarrt zu einer festen Masse, die in Sodalösung oder verdünnten Alkalien nicht mehr löslich ist. — Oder man löst 137 Th. Anthranilsäure in etwa 1000 Th. Aether auf dem Dampfbade und fügt 79 Th. technische Formaldehydlösung von 40 Proc. hinzu. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Reactionsproduct zum Theil krystallinisch aus, der Rest kann durch Abdampfen des Aethers sofort rein erhalten werden. — Das so gewonnene

Condensationsproduct bildet gelblich weisse Krystalle, welche unter allmählicher Zersetzung unscharf zwischen 145 bis 150° schmelzen. Es ist unlöslich in wässerigen Alkalien und verdünnten Säuren in der Kälte, unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Benzol und kaltem Alkohol, leicht löslich in Aceton. Die Verbindung zeichnet sich dadurch aus, dass sie im Dunkeln beim Reiben mit einem Glasstab lebhaft aufleuchtet. — Zur Ueberführung des Condensationsproducts in ω -Sulfomethylantranilsäure wird in die Lösung von 255 Th. neutralem Natriumsulfit in 500 Th. Wasser das aus 137 Th. Anthranilsäure erhaltene Reactionsproduct unter Umrühren und Erwärmen eingetragen. Es tritt klare Lösung ein, welche das neutrale Salz der ω -Sulfomethylantranilsäure enthält. — Wendet man statt des neutralen Natriumsulfits die äquivalente Menge einer Bisulfitlösung an, so scheidet sich aus der Reactionsflüssigkeit das gut krystallisirende saure Salz der ω -Sulfomethylantranilsäure ab, welches nach dem Neutralisiren oder auch ohne weiteres mit einem Metallcyanid umgesetzt werden kann.

Zur Herstellung von Acetylphenylglycin-o-carbonsäure wird nach Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 151 435) das aus 137 Th. Anthranilsäure nach Pat. 127 178 erhältliche saure phenylglycin-o-carbonsaure Natriumsalz mit der gleichen Menge Wasser zu einer Paste verrieben und diese dann mit 110 Th. Essigsäureanhydrid verrührt. Zum Schluss wird die Mischung auf dem Wasserbade noch kurze Zeit erwärmt und die entstandene Acetylverbindung sodann durch Mineralsäuren ausgeschieden. — An Stelle des sauren Natronsalzes können auch andere saure Salze der Phenylglycin-o-carbonsäure Verwendung finden. — Das aus 137 Th. Anthranilsäure nach Pat. 127 178 erhältliche saure phenylglycin-o-carbonsaure Baryum wird mit etwa der doppelten Menge Wasser zu einer feinen Paste verrieben: diese wird sodann mit 120 Th. Essigsäureanhydrid zunächst in der Kälte, schliesslich unter Erwärmen auf dem Dampfbade bis zum Verschwinden des Essigsäureanhydrids gut verrührt. Die Lösung wird noch warm filtrirt und aus dem Filtrat die Acetylphenylglycin-o-carbonsäure durch Mineralsäure gefällt.

Zur Darstellung von p-Amidoacetylphenylglycin aus Acetylphenylglycin nitriert die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 152 012) Acetylphenylglycin in concentrirt schwefelsaurer Lösung und reducirt die erhaltene Nitroverbindung. Es werden z. B. 193 Th. Acetylphenylglycin in 750 Th. Monohydrat bei 5 bis 10° unter Rühren eingetragen. Nach erfolgter Lösung kühlt man auf —5 bis 0° ab und lässt 180 Th. eines Nitrirsäuregemisches, hergestellt aus 36 Th. Salpetersäure von 50° B. und 64 Th. 23proc. Oleum, unter Einhaltung der angegebenen Temperatur einlaufen. Nach etwa 1 Stunde ist Salpetersäure nicht mehr nachweisbar. Man giesst alsdann auf etwa 1000 Th. Eis, filtrirt das anfangs harzige, nach kurzer Zeit aber in ein schweres, sandiges Krystallpulver sich verwandelnde Nitroproduct ab, wäscht mit Wasser u. s. w. Das so erhaltene p-Nitroacetylphenyl-

glycin löst sich mit blassgelblicher Farbe in wässerigen Alkalien. Es ist fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in siedendem Alkohol, sehr leicht löslich in kochendem Eisessig und krystallisirt aus der eisessigsauren Lösung beim Erkalten in blassbräunlichen Blättchen, welche bei 191 bis 192° schmelzen. — 150 Th. Nitroproduct werden unter Rühren in ein im Wasserbad erhitztes Gemisch von 900 Th. Wasser, 10 Th. 30proc. Essigsäure und 140 Th. Eisenpulver eingetragen. Nach kurzer Zeit ist die Reduction beendet, worauf mit etwa 50 Th. calcinirter Soda alkalisch gemacht und vom Eisenschlamm abfiltrirt wird. Die so erhaltene Lösung enthält das p-Amidoacetylphenylglycin, dessen Menge durch Titration mit Natriumnitritlösung ermittelt werden kann. Die Diazoverbindung ist blassgelblich gefärbt, leicht löslich in Wasser und liefert beim Kuppeln mit 1.8-Dioxynaphtalin-3.6-disulfosäure einen Wollfärbenden Farbstoff, der beim Kochen mit Alkali in ein Wollfärbendes bläulichviolett färbendes Product übergeht. Das p-Amidoacetylphenylglycin ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich, so dass es bisher in nennenswerther Menge nicht abgeschieden werden konnte. Die Lösung ist indess zur Darstellung von Farbstoffen direct geeignet.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 154 556) werden 358 Th. Formylphenylglycin in 1500 Th. Schwefelsäure von 66° Bé. bei 5 bis 10° unter Rührung eingetragen. Nach erfolgter Lösung kühlt man auf — 5 bis 0° ab und lässt 370 Th. eines Nitrirsäuregemisches, hergestellt aus 36 Th. Salpetersäure von 50° Bé. und 64 Th. 23proc. Oleum, unter Einhalten der angegebenen Temperatur einlaufen. Nach etwa 1 Stunde ist Salpetersäure nicht mehr nachweisbar. Man giesst alsdann auf etwa 3000 Th. Eis und saugt das anfangs harzige, nach kurzer Zeit aber in ein schweres sandiges Krystallpulver sich verwandelnde Nitroproduct ab, wäscht mit Wasser u. s. w. Das so erhaltene p-Nitroformylphenylglycin löst sich mit blassgelblicher Farbe in wässerigen Alkalien; es ist fast unlöslich in kaltem Wasser und Benzol, löslich in siedendem Alkohol und sehr leicht löslich in kochendem Eisessig und krystallisirt aus der eisessigsauren Lösung in braungelben, schmalen zugespitzten Tafeln, welche bei etwa 159 bis 160° unter Zersetzung schmelzen. — Die Reduction geschieht unter den gleichen Bedingungen wie bei Verwendung des Acetylderivates. Auch das p-Amidoformylphenylglycin ist so leicht löslich, dass es bisher aus den Reductionslaugen nicht abgeschieden werden konnte. Die letzteren werden direct zur Farbstoffdarstellung verwendet. — Die durch Combination des p-Amidoformylphenylglycins mit den Sulfosäuren des 1.8-Dioxynaphtalins und nachfolgende Verseifung erhältlichen Monoazofarbstoffe sind identisch mit den entsprechenden aus p-Amidoacetylphenylglycin dargestellten; sie färben Wollfärbende in kräftigen blauvioletten Tönen an.

Zur Darstellung von Monomethyldiamidodiarylmethan- ω -sulfosäuren lassen die Anilinfarben- und Extractfabriken vorm. J. R. Geigy (D. R. P. Nr. 148 760) auf

aromatische Amine und deren Substitutionsproducte mit freien Ortho- oder Parastellen schweflige Säure und Formaldehyd in beliebiger Reihenfolge einwirken, und zwar unter Erwärmen auf 70 bis 90° oder unter mehrtägigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur. — Es werden z. B. für Monomethyl-p-diamidodiphenylmethan- ω -sulfosäure 37,2 k Anilin in 60 k Salzsäure von 20° Bé. und 250 l Wasser gelöst, sodann 140 k Bisulfit von 38° Bé. und nach gutem Mischen noch 36,4 k Formaldehyd von 33 Proc. zugefügt. Die Mischung, die nach Zugabe des Formaldehyds sich bis auf etwa 45 bis 50° erwärmt, wird nun sofort noch weiter auf 70° erhitzt, worauf nach etwa 5 Minuten unter Trübung die Abscheidung des Methanderivates in Form eines weissen mikrokrySTALLINISCHEN Niederschlages beginnt, der nach einer Stunde abfiltrirt, mit Wasser gut ausgewaschen und bei möglichst niedriger Temperatur getrocknet wird. Aus dem Filtrat scheiden sich bei mehrtägigem Stehen noch weitere Mengen der Verbindung aus. Die gewonnene Methansulfosäure bildet ein in kaltem Wasser fast unlösliches, in kochendem Wasser ebenfalls nur wenig unter theilweiser Zersetzung lösliches weisses Pulver, das bei 168° unter Aufschäumen schmilzt, sich in conc. Salzsäure ganz, in verdünnter aber nur zum Theil löst, vollständig aber auf Zusatz von Nitrit unter Bildung einer leicht löslichen, gut combinirbaren Diazoverbindung. — Für Monomethyl-p-diamidodichlordiphenylmethan- ω -sulfosäure werden 25,5 k o-Chloranilin mit 260 k wässriger schwefliger Säure, enthaltend 5 Proc. Schwefeldioxyd, übergossen. Unter starkem Rühren (da das Chloranilin sich nur zum kleinsten Theil löst) werden nun 18,2 k Formaldehyd von 33 Proc. zugesetzt, worauf nach einigen Secunden ein dichter, weisser Niederschlag der noch am Stickstoff substituirten Verbindung $C_6H_4ClNHCH_2SO_3H$ ausfällt. Nun wird rasch auf 80 bis 85° aufgewärmt; die anfänglich entstandene Fällung geht wieder in Lösung, bald aber beginnt die Abscheidung eines neuen Niederschlages, der das Ganze zu einem steifen Brei erstarren lässt. Man filtrirt, wäscht gut aus und trocknet bei 30 bis 40°. Die entstandene Methansulfosäure gleicht in allem vollständig dem Product aus Anilin, nur dass beim Uebergiessen mit Ammoniak das Ammonsalz wegen grösserer Löslichkeit nicht auskrySTALLISIRT. Sie schmilzt bei 168 bis 169°. — Für Monomethyl-p-diamidodi-m-tolylmethan- ω -sulfosäure werden 42,8 k o-Toluidin in 60 k Salzsäure von 20° Bé. und 250 l Wasser gelöst, zuerst mit 140 k Bisulfit von 38° Bé., dann mit 36,4 k Formaldehyd von 33 Proc. gemischt. Diese Lösung lässt man 2 bis 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen, nach welcher Zeit die ausgeschiedene Methansulfosäure abfiltrirt, gewaschen und bei 30 bis 40° getrocknet wird. Die Verbindung bildet ein in Wasser kaum lösliches weisses Pulver, das bei 172° schmilzt, sich leicht diazotiren lässt und ein ungemein leicht lösliches Ammonsalz liefert. — Für Monomethyl-p-diamido-o-ditolylmethan- ω -sulfosäure werden 21,4 k m-Toluidin in 260 k wässriger schwefliger Säure (5 Proc. SO_2) gelöst, mit 18,2 k 33proc. Form-

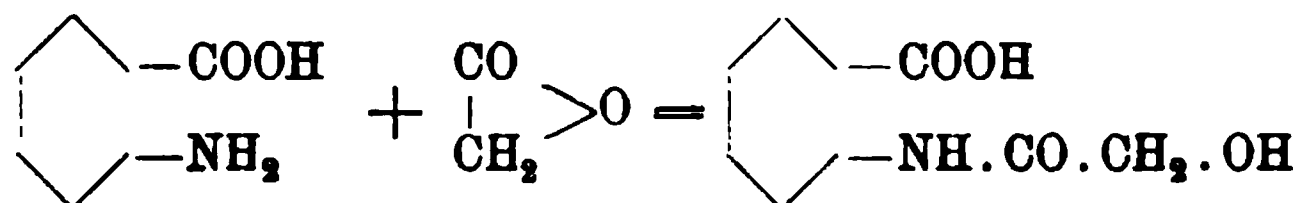
aldehyd versetzt. Man lässt diese Lösung 3 bis 4 Tage bei Zimmertemperatur stehen und filtriert sodann die als weisser Niederschlag ausgeschiedene Methansulfosäure ab. Dieselbe schmilzt bei 178 bis 180° und liefert ein etwas schwerer lösliches Ammonsalz als die Methyl-diamidodiphenylmethan- ω -sulfosäure. — Für Monomethyl-o-diamido-m-ditolylmethan- ω -sulfosäure werden 21,4 kp-Toluidin gelöst in 260 k schwefliger Säure (5 Proc. SO₂) mit 18,2 k Formaldehyd mehrere Stunden auf 70° erwärmt. Wenn keine Zunahme des sich bildenden Niederschlages mehr erfolgt, lässt man erkalten und filtriert die entstandene Methansulfosäure ab. Sie schmilzt bei 159 bis 160° und löst sich sehr leicht in Ammoniak. — Für Monomethyl-p-diamidodixylylmethan- ω -sulfosäure werden 24,2 k p-Xylidin in 30 k Salzsäure von 20° Bé. und 4 hl Wasser gelöst. Man erwärmt auf 80° und gibt zu der Lösung bei dieser Temperatur unter guter Mischung zuerst 70 k Bisulfit von 38° Bé. und gleich darauf 18,2 k Formaldehyd (33proc.). Die sofort als schneeweisser Niederschlag ausfallende Methansulfosäure wird abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Sie schmilzt bei 170°. Ihr Ammonsalz ist schwerer löslich als die Ammonsalze der vorstehend beschriebenen Sulfosäuren. — Für Monomethyl-diamidodinaphtylmethan- ω -sulfosäure gibt man zu einer auf 80° erwärmten Lösung von 28,6 k α -Naphtylamin in 30 k Salzsäure (20° Bé.) und 15 hl Wasser unter gutem Rühren 70 k Bisulfit (38° Bé.) und nach gehöriger Mischung sofort noch 18,2 k mit 50 l Wasser verdünnten Formaldehyd. Die Hauptmenge der Sulfosäure fällt in anfänglich weichen Massen aus, die nach kurzer Zeit krystallinisch erstarren. Der Rest scheidet sich beim Erkalten in schwach gelblichen krystallinischen Flocken ab. Die Verbindung schmilzt bei 193 bis 195°, löst sich leicht in Ammoniak und wird aus ihren alkalischen Lösungen durch Säuren in voluminösen gelblichen Flocken gefällt, die auf Nitritzusatz in eine grünlichgelb gefärbte, in Wasser schwer lösliche Diazoverbindung übergehen. — In den obigen Beispielen, in denen das Amin in der schwefligen Säure vor dem Zusatz des Formaldehyds gelöst wird, kann die Reihenfolge ohne Aenderung des Endresultates auch umgekehrt werden, indem man den Formaldehyd zuerst zum Amin gibt und dann erst die schweflige Säure zu der entstandenen noch nicht polymerisierten Anhydroverbindung zusetzt. Die so erhältlichen Verbindungen sollen zur Darstellung von gemischten Disazofarbstoffen Verwendung finden.

Zur Gewinnung von Salzen n-dialkylierter Amidomethansulfosäuren werden nach E. Knövenagel (D. R. P. Nr. 153 193) secundäre Amine mit Formaldehydbisulfiten umgesetzt. Beispielsweise werden für n-phenylmethylanidomethansulfosaures Natrium in die Mischung von 75 Th. Formaldehyd (40proc.) und 275 Th. Natriumbisulfitlösung (40° Bé.) (oder der äquivalenten Menge einer anderen Bisulfitlösung) unter Erwärmen 107 Th. Monomethylanilin eingegeführt. Nach kurzer Zeit wird das Methylanilin gelöst zum phenyl-

methyramidomethansulfosauren Natrium. — Das Methylanilin kann ohne wesentliche Aenderung des Verfahrens durch andere secundäre Basen sowohl der aromatischen als auch der aliphatischen Reihe, wie Aethylanilin, Benzylanilin, Diäthylamin, Piperidin u. s. w., ersetzt werden. — Die so erhaltenen n-dialkylamidomethansulfosauren Salze sind wasserlöslich und in Alkohol mehr oder weniger schwer löslich bis unlöslich. Durch Cyanmetalle können sie in n-Dialkylamidoacetonitrile übergeführt werden.

Zum Löslichmachen von o-Nitrophenylmilchsäureketon mischt die Société chimique des usines du Rhône (D. R. P. Nr. 148 943) das Keton mit solchen aromatischen Sulfosäuren bez. deren löslichen Salzen, welche keine Amidogruppe enthalten. — 1 k Keton wird mit 3 k p-toluolsulfosaurem Natron gemischt. Das Product ist beständig; es ist im anderthalbfachen Gewicht Wasser leicht löslich und kann direct zum Zeugdruck verwendet werden. — 1 k Keton wird mit 3 k m-Xylolsulfosäure gemischt und bei der Verwendung in 10 l Wasser gelöst. — Gegenüber der Essigsäure besitzen diese Salze im besonderen den Vorthail, die Druckmaschine nicht anzugreifen, ferner zum grossen Theil billiger zu sein und feste und beständige Gemische zu geben, die zum Voraus hergestellt und beliebig lange aufbewahrt werden können.

Zur Darstellung der Glykolsäureanilid-o-carbonsäure schmelzen die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 153 576) moleculare Gemenge von Anthranilsäure und Glykolid bez. Glykolsäure zusammen:



Die Glykolsäureanilid-o-carbonsäure ist von hoher technischer Bedeutung für die Darstellung von Farbstoffen, insbesondere von Indigo; sie liefert nämlich in der Alkalischmelze einen Indigo-Leukokörper. — Zur Darstellung der Glykolsäureanilid-o-carbonsäure mittels Glykolid werden 100 Th. Anthranilsäure und 40 Th. Glykolid in einem passenden Gefäss im Oelbade bei etwa 180 bis 200° zum Schmelzen gebracht und einige Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Die so gewonnene rohe Glykolsäureanilid-o-carbonsäure wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. — Zur Darstellung der Glykolsäureanilid-o-carbonsäure werden 100 Th. Anthranilsäure und 55 Th. Glykolsäure in der im 1. Beispiel beschriebenen Apparatur zum Schmelzen gebracht und so lange weiter erhitzt, als noch Wasserdampf entweicht. Die weitere Aufarbeitung des Rohproductes erfolgt in derselben Weise wie im vorigen Beispiel. — Die Glykolsäureanilid-o-carbonsäure schmilzt bei 167°. Sie ist leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, wenig löslich in kaltem, reichlich in heissem

Wasser. Gemäss ihrer Constitution zerfällt sie beim anhaltenden Erwärmen mit verdünnten Aetzkalkilösungen oder mit verdünnten Mineralsäuren in Glykolsäure und Anthranilsäure.

Zur Darstellung der Chlor-1.8-dioxynaphtalin-3.6-disulfosäure werden nach Angabe derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 153 195) 364 Th. des Natriumsalzes der Chromotropsäure unter Zusatz von etwa 300 Th. Natronlauge 40° Bé. in etwa 1500 Th. Wasser gelöst; bei gewöhnlicher Temperatur lässt man sodann 1000 Th. Hypochloritlösung mit einem Gehalt von 7 Proc. an wirksamem Chlor unter Rühren zufließen und säuert darauf nach einiger Zeit mit etwa 500 Th. Salzsäure 20° Bé. an. Nach kurzem Stehen erstarrt die Flüssigkeit zu einem bräunlichgelb gefärbten Brei der Chlor-1.8-dioxynaphtalin-3.6-disulfosäure. Diese kann entweder abfiltrirt oder auch direct auf Azofarbstoffe weiter verarbeitet werden.

Zur elektrolytischen Oxydation organischer Substanzen nehmen die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 152 063) die Oxydation im elektrolytischen Bade bei Anwesenheit von Cerverbindungen in saurer Lösung vor. — Zur Oxydation von Anthracen befindet sich in einem ausgebleiten Gefäss, welches als Anode dient, eine etwa 20proc. Schwefelsäure, welche eine beliebige Menge Cersulfat gelöst enthält. Bei den bisher ausgeführten Versuchen schwankte die Cerosulfatmenge zwischen 1 bis etwa 50 g auf 1 l Flüssigkeit, doch wendet man zweckmässig eine etwa 2proc. Lösung an. Als Kathode dient ein Metall, welches gegen den Elektrolyten beständig ist. Man rührt in das Gefäss mittels energischer Bewegung das zu oxydirende Anthracen ein, wobei man das Gemisch auf etwa 80 bis 90° erwärmt. Dann schliesst man den Strom und erhält bei einer Spannung von etwa 2,8 bis 3,5 Volt eine Stromdichte bis zu 5 Amp. auf 1 qm. Die Stromgrössen können innerhalb sehr weiter Grenzen schwanken. — Gegen das Ende der Operation steigert man die Temperatur bis etwa 100° und geht mit der Stromdichte herunter. — Der Process ist beendigt, wenn bei längerem Erwärmen auf diese Temperatur der Elektrolyt die gelbe Farbe des Cerisulfats zeigt. Nun filtrirt man das erhaltene Chinon ab und kann das Filtrat für eine neue Operation direct verwenden. — Die Ausbeute an Anthrachinon ist nahezu quantitativ; das entstandene Product ist von vorzüglicher Beschaffenheit. — Für Oxydation von Naphtalin dient als Elektrolyt eine 20proc. Schwefelsäure, welche etwa 2 Proc. Cerosulfat gelöst enthält und sich in einem verbleiten Gefässe befindet, welches zugleich als Anode dient. Als Kathode kann ein beliebiges, in dem Elektrolyten unlösliches Metall benutzt werden; sie wird zweckmässig als Rührer eingerichtet. Man trägt unter energischer Bewegung das fein zerriebene Naphtalin in den Elektrolyten ein und schliesst den Strom. Die Temperatur wird auf 40 bis 60° gehalten. Die Stromdichte beträgt etwa 1 bis 2 Amp. auf 1 qm. Sobald die für das Chinon berechnete Strommenge den Elektrolyten passiert hat, unterbricht man und filtrirt das Chinon, welches noch

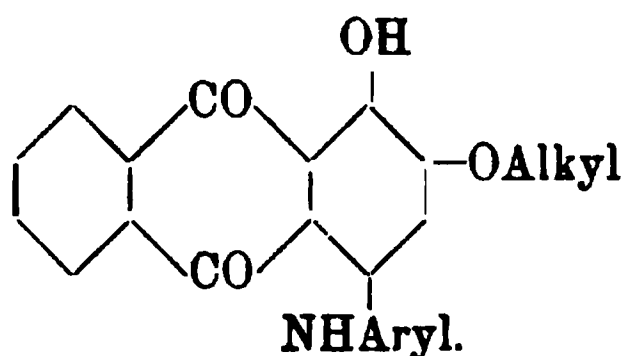
etwas unverbrauchtes Naphtalin enthält, ab. — Will man Phtalsäure gewinnen, so arbeitet man im Wesentlichen unter denselben Bedingungen, die übrigens innerhalb beträchtlicher Grenzen schwanken können. Nur ist zweckentsprechend der Versuch länger fortzusetzen. Nach Beendigung des Processes isolirt man die Phtalsäure in bekannter Weise. Etwas unverändertes Naphtalin bez. Naphtochinon können zurückgewonnen und zu einer neuen Operation verwendet werden. — Bei der Oxydation von Phenanthren zu Phenanthrenchinon verfährt man analog wie vorhin. Die Concentration des Cerosulfats wird zweckmässig etwas höher genommen. Auch ist es angezeigt, die Temperatur unter 60° zu halten, weil das Phenanthren bei höherer Temperatur sich leicht zu kugeligen Massen zusammenballt, welche die Oxydation erschweren. Verwendet man die für das Chinon berechnete Strommenge, so erhält man hauptsächlich das Phenanthrenchinon. Bei längerer Einwirkung geht die Oxydation zur Diphensäure und schliesslich zur Benzoëssäure. An Stelle von Cersulfat können in den erwähnten Beispielen auch andere Cersalze verwendet werden, z. B. Ceronitrat in salpeter- oder schwefelsaurer Lösung, an Stelle der angegebenen Kohlenwasserstoffe die verschiedensten organischen Substanzen.

Zur Darstellung von 1.5- bez. 1.8-Amidooxyanthrachinon erhitzen dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 148875) Lösungen der Alkali- oder Erdalkalisalze der 1.5- bez. 1.8-Amidoanthrachinonsulfosäure mit den Hydroxyden der alkalischen Erden unter Druck. 1.5- bez. 1.8-Amidooxyanthrachinon bilden ein werthvolles Ausgangsmaterial zur Darstellung von Farbstoffen. Sie geben sowohl mit Säuren wie mit Alkalien Salze, erstere sind farblos, letztere gelb bis roth gefärbt. Die Acylderivate sind orange bis gelb gefärbt. — I. 50 k 1.5-amidoanthrachinonsulfosaures Natron werden mit 3 hl Kalkmilch im Autoclaven während einiger Stunden auf 160 bis 170° erhitzt, die Reaktionsmasse mit Wasser verdünnt, zum Kochen erhitzt und mit Salzsäure schwach angesäuert. Der nach dem Erkalten abgeschiedene rothe Niederschlag wird filtrirt, ausgewaschen und getrocknet. Aus kochendem Benzol werden braunrothe Prismen erhalten, die Metallglanz besitzen und bei 210° schmelzen. — Das 1.5-Amidooxyanthrachinon ist in Wasser sehr wenig, in Aceton, Alkohol oder Benzol ziemlich leicht löslich. Das Natronsalz ist mit gelboranger Farbe in Wasser leicht löslich, das Kalksalz scheidet sich als rother, fast unlöslicher Niederschlag aus. Beim Kochen des 1.5-Amidooxyanthrachinons mit Eisessig und essigsaurem Natron entsteht eine in Nadeln krystallisirende Monoacetylverbindung, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid wird eine in goldglänzenden Blättchen krystallisirende Diacetylverbindung erhalten. Schmelzen mit Oxalsäure liefert eine in gelben Prismen krystallisirende Oxaminsäure, deren Salze schwer löslich sind. — Oder 30 k 1.5-amidoanthrachinonsulfosaures Natron werden mit 30 k Barythydrat und 2 hl Wasser während 6 bis 7 Stunden im Autoclaven auf 160 bis 170° er-

hitzt. Das als rother krystallinischer Niederschlag abgeschiedene Barytsalz wird durch Erwärmen mit Salzsäure zersetzt, das freie Amidooxyanthrachinon abfiltrirt, gewaschen und getrocknet. — An Stelle der Hydroxyde von Calcium und Baryt können auch die Hydroxyde anderer alkalischer Erden Verwendung finden. — In gleicher Weise, wie beschrieben, wird das 1.8-Amidooxyanthrachinon aus 1-Amidoanthrachinon-8-sulfosäure dargestellt. Es hat ungefähr dieselben Eigenschaften als das 1.5-Derivat. Aus Benzol krystallisirt es in langen braunen Nadeln, die bei 230° schmelzen.

Zur Darstellung von Polyoxyanthrachinonchinolinen führen die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 149 781) in die aus 1.5- bez. 1.8-Amidoanthrachinonsulfosäuren erhältlichen Oxyanthrachinonchinoline weitere Hydroxylgruppen ein durch Behandlung mit sulfirenden Mitteln und darauffolgendes Erhitzen der erhaltenen Sulfosäuren mit Alkalien oder alkalischen Erden. — Es wird z. B. 1 Th. aus 1.5-Amidoanthrachinonsulfosäure erhältliches Oxyanthrachinonchinolin mit 7 Th. rauchender Schwefelsäure von 20 Proc. SO₃-Gehalt während etwa 7 Stunden auf 100° erhitzt. Die Masse wird dann in Kochsalzlösung eingeführt, das abgeschiedene saure Natronsalz abfiltrirt, mit verdünnter Kochsalzlösung gewaschen und getrocknet. Es bildet ein bräunlich gelbes Pulver, das in kaltem Wasser mit gelber Farbe löslich ist. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist ebenfalls gelb und wird beim Erwärmen mit Borsäure bläulichroth mit brauner Fluorescenz. Die alkalischen Lösungen sind roth gefärbt. — Zur Darstellung der Polyoxyanthrachinonchinoline werden 20 k oxyanthrachinonchinolinsulfosaures Natron mit 20 k gelöschtem Kalk und 2 hl Wasser 6 bis 7 Stunden unter Druck auf 170 bis 180° erhitzt. Nach dem Erkalten wird das violettblaue Kalksalz abfiltrirt und durch Kochen mit verdünnter Salzsäure zerlegt. Das so erhaltene Polyoxyanthrachinonchinolin bildet ein schwarzbraunes Pulver, das in Wasser unlöslich und in den üblichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist. Die bläulichrothe Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird beim Erwärmen mit Borsäure ein wenig bläulichiger. Chrombeizen werden in lebhaften bläulichschwarzen Tönen angefärbt. — Die 1.8-Derivate werden in analoger Weise dargestellt und sind den 1.5-Derivaten sehr ähnlich. An Stelle der 1.5- und 1.8-Derivate können auch Gemische derselben verwendet werden.

Zur Herstellung von 4-Nitroalizarin-2-alkyläthern behandeln die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 150 322) Alizarin-2-alkyläther mit Salpetersäure. Die Nitroproducte sollen als Ausgangsmaterialien für die Darstellung von Alizarinfarbstoffen dienen. Sie sind z. B. besonders geeignet zur Ueberführung in das im Pat. 67 470 beschriebene Alizarinchinolin. Beim Schmelzen mit primären aromatischen Aminen geben sie Arylidoderivate von der allgemeinen Formel:



Zur Darstellung von 4-Nitroalizarin-2-methyläther verrührt man z. B. den Alizarin-2-methyläther unter Kühlung mit der zwei- bis fünffachen Menge concentrirter Salpetersäure. Die Nadeln des Alizarin-2-methyläthers verwandeln sich hierbei allmählich in die hellgelben Blättchen des neuen Nitroproductes um. Nach einigen Stunden ist die Reaction beendet. Das Product wird auf Eis gegossen, bis zur neutralen Reaction gewaschen und ist dann fast rein. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man es in schönen gelben Blättchen, die bei 280 bis 282° (unkorr.) schmelzen. In Alkohol, Aether, Benzol ist es ziemlich schwer löslich, leicht löslich ist es in Nitrobenzol, Pyridin. Die Farbe der concentrirten schwefelsauren Lösung ist orangeroth. Es löst sich in verdünnten heissen Alkalien mit rother Farbe; die schwer löslichen Alkalisalze krystallisiren beim Erkalten in rothen Nadeln. — Der durch Behandeln des Nitroalizarinmethyläthers mit Reductionsmitteln erhaltene 4-Anidoalizarin-2-methyläther bildet im trockenen Zustande ein rothbraunes Pulver. Er ist in Soda unlöslich und sehr schwer löslich in heissen verdünnten Alkalien mit bläulich rother Farbe. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit gelbrother Farbe und schwacher brauner Fluorescenz. Die Lösung wird durch Zusatz von Borsäure bläulich roth und zeigt dann eine starke gelbe Fluorescenz. Durch Erhitzen der schwefelsauren Lösung wird glatt 4-Amidoalizarin gebildet. — In analoger Weise wie der Alizarin-2-methyläther wird der entsprechende Aethyläther in eine Nitroverbindung übergeführt, die sich in ihren Eigenschaften wenig von dem methylyrten Product unterscheidet. — Die Nitrirung kann auch unter Zuhilfenahme von indifferenten Lösungsmitteln oder von Schwefelsäure von etwa 60° Bé. erfolgen.

Zur Darstellung von Anthrachrysondialkyläthern behandeln dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 155 633) an Stelle der Alkalisalze des Anthrachrysons wie in Pat. 139 424 (J. 1903, 69) diejenigen von negativ substituirten Anthrachrysonen mit Dialkylsulfaten. Sehr werthvolle Ausgangsmaterialien für die Darstellung von Farbstoffen sind insbesondere die auf diese Weise erhaltenen Dialkyläther vom Dinitroanthrachryson und vom Tetrabromanthrachryson. — Zur Darstellung von Dinitroanthrachrysondimethyläther werden 10 Th. Natriumsalz des nach Pat. 71 964 erhältlichen Dinitroanthrachrysons mit 30 Th. Dimethylsulfat während etwa 5 Stunden auf 140° erhitzt. Das Reactionsproduct wird nacheinander mit Wasser und verdünnter Sodalösung ausgekocht und das abgeschiedene Natronsalz durch eine verdünnte Säure zerlegt. — Der Dinitroanthrachrysondimethyläther

ist ein gelbes krystallinisches, über 300° schmelzendes Pulver, das in Wasser ganz unlöslich und in allen organischen Lösungsmitteln äusserst schwer löslich ist. Mit verdünnten kohlensauren oder fixen Alkalien gibt es schwer lösliche, orangeroth gefärbte Salze, die durch Schwefelnatrium in den blauen Diamidoanthrachrysondimethyläther übergeführt werden. Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist orangegelb und wird durch Borsäure blautichigroth. — Zur Darstellung von Tetrabromanthrachrysondimethyläther dient als Ausgangsmaterial das Tetrabromanthrachryson, das erhalten wird, wenn man Anthrachrysondisulfosäure in wässriger Lösung mit einem Ueberschuss von Brom behandelt. Es ist orangegelb, in Wasser unlöslich. Zur Ueberführung in den Dimethyläther werden 10 Th. Natriumsalz vom Tetrabromanthrachryson mit 30 Th. Dimethylsulfat etwa 5 Stunden auf 145° erhitzt. Die weitere Verarbeitung geschieht wie oben beschrieben. Der Tetrabromanthrachrysondimethyläther ist ein orangegefärbtes krystallinisches, in indifferenten Lösungsmitteln ebenso schwer wie das Ausgangsmaterial lösliches Pulver. Conc. Schwefelsäure löst es nur wenig mit rother Farbe, die durch Borsäure in blau umschlägt. Die Alkalisalze sind in Wasser beinahe ganz unlöslich. Durch Erhitzen mit primären aromatischen Aminen werden blaue Farbstoffe gebildet.

Zur Darstellung von 1.4-Diamidoanthrachinon bez. 1.4.5.8-Tetraamidoanthrachinon oxydiren die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 156 803) Diazo-derivate vom α -Monoamidoanthrachinon bez. 1.5- oder 1.8-Diamidoanthrachinon zu Nitraminen, nitriren diese und behandeln die gewonnenen p-Nitronitramine mit reducirenden Mitteln. — Zur Herstellung von 1.4-Diamidoanthrachinon lässt man zu einer etwa 5proc. Lösung von Anthrachinon- α -diazoniumsulfat eine etwa 6 Proc. wirksames Chlor enthaltende Lösung von unterchlorigsaurem Natron so lange unter Eiskühlung zufließen, bis ein Ueberschuss vorhanden ist. Die Lösung erstarrt dabei allmählich zu einem Brei von kleinen, eigelb gefärbten Nadeln, dem Natronsalz vom α -Nitramin. Dieses wird abfiltrirt, in Wasser gelöst und das Nitramin aus dieser Lösung durch Einleiten von Kohlensäure oder durch Zusatz von Essigsäure oder einer verdünnten Mineralsäure als hellgelber Niederschlag gefällt. Zur völligen Reinigung kann es aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt werden und wird so in gelben, bei 193° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln erhalten. Es ist auch in kochendem Wasser ganz unlöslich und nur wenig löslich in Alkohol, Benzol und Aceton. Zur Ueberführung in das p-Nitroderivat wird das Nitramin in die 5fache Menge von Salpetersäure von 1,5 spec. G. bei etwa 0° eingetragen und die Mischung etwa 1 Stunde bei dieser Temperatur stehen gelassen. Die Masse wird dann auf Eis gegossen, der abgeschiedene hellbraune Niederschlag abfiltrirt und mit Wasser und Alkohol gewaschen. — Zur Herstellung von 1.4.5.8-Tetraamidoanthrachinon wird Anthrachinon-1.5-dinitramin in derselben Weise dargestellt wie das entsprechende Derivat vom α -Monoamidoanthrachinon.

Das Natronsalz krystallisirt in goldgelben Nadeln, die sich beim Erhitzen unter Verlust von Krystallwasser zunächst roth färben und dann unter starkem Aufblähen in einer an das Rhodanquecksilber erinnernden Weise plötzlich zersetzen. Das aus der wässerigen Lösung des Natronsalzes durch Kohlensäure oder stärkere Säuren abgeschiedene Dinitramin verpufft bei 203°. Die Nitrirung vom 1.5-Dinitramin geschieht ebenfalls wie oben beschrieben. Das 4.8-Dinitro-1.5-dinitramin ist ein krystallinisches, hellbraunes Pulver, das bei 134° ziemlich lebhaft verpufft. Es ist unlöslich in Wasser und in den meisten indifferenten Lösungsmitteln äusserst schwer löslich. Durch Reduction mit Schwefelnatrium wird es in das durch die blaue Farbe der Acetonlösung besonders charakterisirte 1.4.5.8-Tetramidoanthrachinon übergeführt. — In ähnlicher Weise werden die entsprechenden Derivate vom 1.8-Diamidoanthrachinon erhalten. — Zur Darstellung der Nitramine können selbstverständlich an Stelle der unterchlorigsauren Salze auch andere Oxydationsmittel, wie Kaliumpermanganat oder Ferricyankalium, angewendet werden. Man kann auch vor der Oxydation die Diazoniumsalze durch Behandeln mit Alkalien in n- oder i-Diazotate umwandeln.

Zur Darstellung von Dichlor- bez. Dibromfluoran condensirt die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 156 333) m-Chlor- oder m-Bromphenol oder solche Homologe bez. Halogenderivate derselben, bei denen die Orthostellung zur Hydroxylgruppe nicht besetzt ist, mit Phtalsäureanhydrid bez. dessen Halogenderivaten. — 190,5 Th. o-Chlor-p-toluidinsulfat werden in 1200 Th. 25proc. verdünnter Schwefelsäure fein vertheilt und durch Zugabe von 70 Th. Natriumnitrit in concentrirt wässriger Lösung in die leichtlösliche Diazoverbindung übergeführt. Alsdann wird mit aufgesetztem Destillationskühler zum Kochen erhitzt, wobei das gebildete Chlorkresol überdestillirt. Das aus den wässerigen Destillaten abgeschiedene Oel wird nach dem Trocknen der fractionirten Destillation unterworfen. Das 2-Chlor-4-oxy-1-methylbenzol bildet farblose nadelförmige Krystalle, welche bei 55° schmelzen, es destillirt constant bei 228° (Barometerstand 760 mm). In Wasser ist es merklich löslich und krystallisirt daraus in langen Spiessen, in Aether und in Alkohol ist es ausserordentlich leicht löslich. — Das auf analoge Weise dargestellte 3.4-Dichlorphenol bildet farblose, bei 64 bis 65° schmelzende Nadeln; es siedet bei 145 bis 146°. — Zur Darstellung des Dichlordimethylfluorans werden gleiche Theile von Chlorkresol, Phtalsäureanhydrid und Chlorzink innig vermischt und 8 Stunden im Oelbade auf 185 bis 190° erhitzt. Die beim Erkalten zu einer glasigen braunschwarzen Masse erstarrende Schmelze wird zerkleinert und mit verdünnter Natronlauge auf dem Wasserbad einige Stunden digerirt. Das gebildete Dimethyldichlorfluoran bleibt als schwach bräunlich gefärbtes lockeres Pulver beim Abfiltriren zurück. — In analoger Weise verfährt man bei Anwendung der anderen Halogenphenole, wie z. B. m-Chlorphenol, 3.4-Dichlorphenol, 2-Brom-4-oxy-1-methylbenzol.

Name	Schmelzpunkt	Löslichkeit		
		gut	schwer	in conc. Schwefelsäure
Dichlorfluoran (aus Phtalsäureanhydrid und 3-Chlorphenol)	252°	in Chloroform, heissem Nitrobenzol	in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w.	gelb
Tetrachlorfluoran (aus Phtalsäureanhydrid und 3.4-Dichlorphenol)	255°	desgl.	desgl.	gelb
Dichlordimethylfluoran (aus Phtalsäureanhydrid und 2-Chlor-4-oxy-1-methylbenzol)	285°	desgl.	desgl.	gelbgrün
Dibromdimethylfluoran ¹⁾ (aus Phtalsäureanhydrid und 2-Brom-4-oxy-1-methylbenzol)	284bis285°	desgl.	desgl.	gelbgrün

Zur Darstellung von 1.8-Chlornaphtylamin und dessen Sulfosäuren behandelt dieselbe Bad. Fabrik (D. R. P. Nr. 147 852) die Azimide des 1.8-Naphtylendiamins oder dessen Sulfosäuren bei Gegenwart von Kupfer oder Kupferoxydulsalzen mit Salzsäure. — Die Producte finden einerseits direct zur Darstellung von Farbstoffen, z. B. Azocombinationen, Verwendung oder können andererseits leicht in Chlornaphtol- bez. Amidonaphtolderivate übergeführt werden, welche bekanntlich zur Herstellung werthvoller Farbstoffe verwendbar sind. — Für 1.8-Chlornaphtylamin wird das Azimid, aus 10 Th. 1.8-Naphtylendiamin-Base erhalten, in feuchter Form mit 40 Th. Salzsäure, spec. Gew. 1,16 zu einem gleichmässigen Brei angerührt, bis zur Sättigung Chlorwasserstoff eingeleitet und bei 30° unter Rühren allmählich ein Theil einer Kupferpaste (etwa 25 Proc. Cu enthaltend) zugegeben. Unter Temperatursteigerung des Reactionsgemisches tritt äusserst lebhaft Stickstoffentwicklung ein; sobald eine Gasentwicklung nicht mehr bemerkbar ist, lässt man erkalten und saugt den entstandenen Krystallbrei ab. Durch Umlösen aus kochendem Wasser, Filtriren und Einleiten von Schwefelwasserstoff befreit man von anhaftenden Kupfersalzen. Aus der so erhaltenen Lösung scheidet sich das salzsaure 1.8-Chlornaphtylamin nach dem Eindampfen beim Erkalten in derben Prismen ab. — Die 1.8-Chlornaphtylamin-Base schmilzt bei 98°, bei weiterem Erhitzen tritt Sublimation ein. Aus heissem Ligroin krystallisirt sie in Nadeln; in

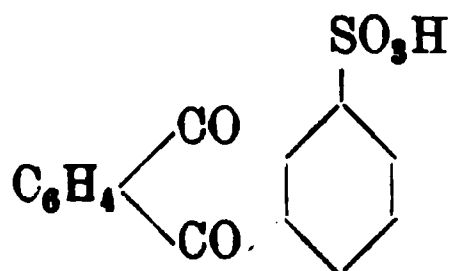
1) Dargestellt aus 2-Brom-4-oxy-1-methylbenzol (Schmelzpunkt 55 bis 56°; Siedepunkt 245 bis 246°; farblose Krystalle; schwer löslich in Wasser).

heissem Benzol, Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. — Für 1.8-Chlornaphtylamin-4-sulfosäure werden 59,5 Th. 1.8-Naphtylendiamin-4-sulfosäure in Pastenform mit der zur Bildung des Natronsalzes nöthigen Menge 10proc. Natronlauge angerührt; sobald Lösung eingetreten ist, gibt man 17,5 Th. Nitrit in wässriger Lösung hinzu, kühlt ab und giesst das Gemisch langsam, so dass die Temperatur nicht über 0° steigt, unter Zugabe von etwas Eis in 250 Th. concentrirte, gut gekühlte Salzsäure ein. Das in dem Reaktionsgemisch ausgeschiedene Azimid wird abgesaugt, feucht mit etwa 300 Th. concentrirter Salzsäure angeschlämmt und nach Zugabe von etwa 25 Th. Kupferpaste (50proc.) bei 30 bis 50° gerührt. Nach etwa 3 Stunden ist die Reaction beendet; das ausgeschiedene Reactionsproduct wird abgesaugt, durch Umlösen aus heisser Natriumacetatlösung und Fällen mit Salzsäure gereinigt. — Die so erhaltene Chlornaphtylaminsulfosäure geht durch Verschmelzen mit Aetzkali in die 1.8.5-Amidonaphtolsulfosäure über. Es liegt somit die in Beilstein, 3. Aufl., Bd. 2, S. 629 beschriebene 1-Amido-8-chlornaphtalin-5-sulfosäure vor. — Für 1.8-Chlornaphtylamin-3.6-disulfosäure wird eine 36 Th. des sauren Natronsalzes der 1.8-Naphtylendiamin-3.6-disulfosäure entsprechende Menge der Azimidverbindung mit 120 Th. Salzsäure, spec. Gew. 1,16, angerührt und auf 30° erwärmt. Auf Zusatz von 5 Th. Kupferpaste erfolgt lebhafte Stickstoffentwicklung, die nach etwa 15 Minuten beendet ist. Beim Erkalten erstarrt die Reaktionsmasse zu einem Krystallbrei, den man durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff oder Umlösen unter Zusatz von Alkali von anhaftenden Kupfersalzen befreit. Aus der concentrirten angesäuerten Lösung krystallisirt die 1.8-Chlornaphtylamin-3.6-disulfosäure beim Erkalten in Form von feinen Nadeln aus. Dieselbe ist diazotirbar und gibt mit Diazoverbindungen Farbstoffe; mit Aetzkali verschmolzen liefert sie 1.8-Amidonaphtol-3.6-disulfosäure, während beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure unter Druck die im Pat. 79 055 beschriebene 1.8-Chlornaphtol-3.6-disulfosäure gebildet wird, aus welcher beim Verschmelzen mit Alkali die werthvolle 1.8-Dioxynaphtalin-3.6-disulfosäure entsteht.

Zur Abspaltung der an den Stickstoff gebundenen Nitrogruppe(n) aus Nitraminen der Anthrachinonreihe behandelt die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 148 109) die letzteren mit indifferenten Lösungsmitteln oder für sich oder bei Gegenwart von Säuren mit solchen Mitteln, welche nitrirbar bez. geeignet sind, die abzuspaltende(n) Nitrogruppe(n) aufzunehmen. — 1 Th. Dinitrodibrom-1.5-dinitraminoanthrachinon, dargestellt nach den Angaben des Pat. 146 848, wird mit 10 Th. Cumol bis zum Eintritt einer unter Aufschäumen freiwillig weiter verlaufenden Reaction erhitzt, das Ende der letzteren unter zeitweiligem Erwärmen abgewartet und dann noch kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Das gebildete Dinitrodibrom-1.5-diamidoanthrachinon scheidet sich zum Theil aus der siedenden, zum Theil aus der erkaltenden Lösung in reiner, krystallini-

scher Form ab, der Rest wird durch Concentriren der Lösung in weniger reiner Form gewonnen und kann z. B. durch Auskochen mit Aceton von Nebenproducten befreit werden. — Oder 1 Th. Dinitrodibrom-1.5-dinitraminoanthrachinon, dargestellt nach den Angaben des Pat. 146 848 (J. 1903, 65), wird mit 10 Th. Phenol bis zum Eintritt der durch Aufschäumen gekennzeichneten Reaction erhitzt, was bei etwa 145° der Fall ist. Nach Beendigung dieser durch zeitweiliges Erwärmen unterhaltenen Reaction wird die Temperatur kurz bis zum Siedepunkt des Phenols gesteigert. Das gebildete Dinitrodibromdiamidoanthrachinon scheidet sich zum Theil aus der heissen Lösung, zum Theil beim Erkalten derselben in Krystallen ab. Der Rest kann durch Eintragen der Lösung in verdünnte Natronlauge ausgefällt werden und wird durch Auskochen mit Aceton von Nebenproducten befreit. Aus siedendem Nitrobenzol oder Phenol umkrystallisirt bildet das Dinitrodibromdiamidoanthrachinon grüne, metallisch glänzende Nadelchen, die mit rother Farbe in Lösung gehen, und deren Schmelzpunkt oberhalb 300° liegt. Durch kalte Alkalilaugen wird es nicht angegriffen, durch Reduction z. B. mit Schwefelnatrium wird es in ein indigblaues Dibromtetramidoanthrachinon verwandelt. — Oder 1 Th. Nitro- β -nitramidoanthrachinon wird bei gewöhnlicher Temperatur in eine Lösung von 1 Th. Phenol in 10 Th. Schwefelsäure von 66° B. eingetragen. Die Flüssigkeit erwärmt sich auf Handwärme, und es entsteht eine dunkelrothe Lösung. Nach 1 Stunde guten Rührens wird die Schmelze in Eiswasser gegossen, wobei sich das Nitroamidoanthrachinon in eigelben Flocken ausscheidet. Es wird abfiltrirt, gewaschen und getrocknet. — Oder 100 Th. Tetranitro-1.5-dinitraminoanthrachinon werden in eine Lösung von 23,4 Th. 1.5-Diamidoanthrachinon in 2200 Th. Schwefelsäure eingetragen und damit 8 Tage bei gewöhnlicher Temperatur turbinirt. Die Lösung wird hierauf in Eiswasser eingegossen, wobei das Tetranitro-1.5-diamidoanthrachinon als dunkelbraunviolett Pulver ausfällt. Dasselbe versetzt sich bei höherer Temperatur unter Gasentwicklung, ist in kalten, verdünnten Alkalien und Ammoniak kaum löslich, wird aber durch heisse Natronlauge unter Bildung einer violetten Lösung zersetzt. — 1 Th. Tetrabrom-1.5-dinitraminoanthrachinon wird in 50 Th. Alkohol suspendirt und trockener Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Sodann wird unter weiterem Einleiten von Chlorwasserstoff 4 bis 5 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Das gelbe Nitramin ist nach dieser Zeit in die rothen Krystalle des Tetrabromdiamidoanthrachinons verwandelt.

Zur Herstellung von Anthrachinon- α -monosulfosäure:



sulfiren die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 149 801) Anthrachinon bei Gegenwart von Quecksilber oder Quecksilberverbindungen. 50 k Anthrachinon werden mit 60 k Oleum von 20 Proc. SO_3 -Gehalt und 0,4 k fein gepulvertem Mercurosulfat unter Rühren $\frac{3}{4}$ Stunden lang auf 150° erhitzt. Man verdünnt dann die Schmelze mit 7 hl Wasser, filtrirt von unangegriffenem Anthrachinon ab, erhitzt das Filtrat auf 80 bis 95° und versetzt mit 30 l einer kalt gesättigten Chlorkaliumlösung. Sofort beginnt schon in der Hitze die reichliche Ausscheidung des schwerlöslichen Kaliumsalzes der Anthrachinon- α -monosulfosäure in Form von hell schwefelgelben, stark glänzenden Blättchen. Nach dem Erkalten werden diese abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet. Die so erhaltene Substanz ist ohne Weiteres ganz rein. Das eben beschriebene Kaliumsalz ist für die Anthrachinon- α -sulfosäure in Folge seiner Schwerlöslichkeit und seiner Krystallform charakteristisch. Es enthält kein Krystallwasser und liefert bei der Analyse für anthrachinonmonosulfosaures Kalium stimmende Werthe. — Beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak auf 180 bis 190° liefert es das α -Amidoanthrachinon, wodurch die Stellung der Sulfogruppe bewiesen wird. Statt des Mercurosulfates können auch andere Salze oder Verbindungen des Quecksilbers oder dieses selbst angewendet werden. — Oder 50 k Anthrachinon werden mit 0,5 k Quecksilberoxyd zerrieben und mit 100 k Schwefelsäuremonohydrat 2 bis 3 Stunden lang auf 170° erhitzt. Die Aufarbeitung der Schmelze und die Isolirung der gebildeten Anthrachinonmonosulfosäure geschieht wie im ersten Beispiele angegeben.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 157 123) führt man zur Gewinnung der 1.5- und der 1.8-Disulfosäuren des Anthrachinons die Behandlung von Anthrachinon bez. Anthrachinon- α -monosulfosäure mit sulfirenden Mitteln in Gegenwart von Quecksilber oder Quecksilberverbindungen unter Anwendung einer grösseren Anhydridmenge oder einer anderen zur Erzeugung von Disulfosäuren üblichen Arbeitsweise fort. 100 Th. Anthrachinon werden mit 1 Th. Mercurosulfat zerrieben, in 200 Th. Oleum von 44 Proc. SO_3 -Gehalt eingetragen und die Mischung langsam erhitzt. Bei etwa 130 bis 140° macht sich unter spontaner Temperatursteigerung eine Reaction bemerkbar; durch geeignete Maassnahmen ist dafür zu sorgen, dass die Temperatur 150 bis 160° nicht überschreitet. Man hält bei dieser Temperatur, bis eine in Wasser gegossene Probe eine vollkommen klare Lösung gibt und bis das freie Anhydrid ganz oder annähernd verschwunden ist. — Schon in der Hitze, während der Operation, scheidet sich die gebildete 1.5-Disulfosäure aus der Sulfirungsschmelze in gut ausgebildeten Krystallen ab. Man lässt auf etwa 50° abkühlen, vermischt die Schmelze mit 75 k Schwefelsäure von 66°B. und filtrirt die abgeschiedene 1.5-Disulfosäure über Asbest o. dgl. ab. Durch Lösen in heissem Wasser und Versetzen mit Chlorkaliumlösung krystallisirt das Kaliumsalz der 1.5-Disulfosäure in Tafeln mit abgerundeten Ecken, welche sich theilweise zu rosettenförmigen Aggregaten vereinigen, aus. — Die von der 1.5-Disulfosäure abfiltrirte

Schwefelsäurelösung wird in Wasser gegossen und die heisse Lösung ebenfalls mit Chlorkalium versetzt. Hierbei krystallisirt das Kaliumsalz der 1.8-Disulfosäure in hellgelben Nadeln aus. Oder man vermischt die Schwefelsäurelösung mit etwa der gleichen Menge Wasser, wobei beim Erkalten die freie 1.8-Disulfosäure in Nadeln auskrystallisirt. — Selbstverständlich kann man die Trennung der beiden Sulfosäuren auch in üblicher Weise durch fractionirte Krystallisation ihrer Salze bewirken. — Die beiden Sulfosäuren sind durch ihre Kaliumsalze leicht zu unterscheiden. Ausserdem können sie dadurch charakterisirt werden, dass sie beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak oder Monomethylamin als Endproduct der Reaction die betreffenden Diaminoanthrachinone bez. die symmetrischen Dimethyldiaminoanthrachinone geben, wodurch auch die Constitution der Säuren bewiesen ist.

Zur Darstellung stickstoffhaltiger Anthrachinonderivate behandeln die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 148 079) Anthrachinon in der Wärme und in Gegenwart von Condensationsmitteln mit primären aromatischen Aminen. 10 k Anthrachinon werden mit 150 k p-Toluidin und 10 k Borsäure so lange auf Siedetemperatur erhitzt, bis eine aufgearbeitete Probe sich in conc. Schwefelsäure nahezu farblos auflöst. Man lässt nun erkalten und arbeitet die Schmelze in der bekannter Weise durch Eingiessen in verdünnte Salzsäure auf. Das so erhaltene Condensationsproduct lässt sich durch Krystallisiren aus Pyridin reinigen, woraus es in krystallpyridinhaltigen goldgelben Blättern oder in derben glänzenden Krystallen sich ausscheidet, welche beim Trocknen unter Abspaltung des Krystallpyridins ihren Glanz verlieren. Eine Analyse ergab 7,30 Proc. Stickstoff. Berechnet für Anthrachinon + 2 Mol. p-Toluidin: 7,21 Proc. Es sind somit die beiden Sauerstoffatome durch p-Toluidin ersetzt. — Die Reaction verläuft in manchen Fällen leichter und schneller, wenn man sie bei Gegenwart von Reductionsmitteln ausführt. — Oder es werden 10 k Anthrachinon in 200 k Anilin gelöst und mit 10 k Zinnchlorür und 10 k Borsäure so lange auf Siedetemperatur erhitzt, bis der grösste Theil des Anthrachinons verschwunden und eine dunkelgrüne Schmelze entstanden ist. Die Condensation ist in der Regel nach 5 bis 6 Stunden beendet, worauf man erkalten lässt und die Schmelze in überschüssige verdünnte Salzsäure einrührt. Es werden dadurch gelbgrüne Flocken gefällt, welche nunmehr abgepresst, ausgewaschen und getrocknet werden. Das Reactionsproduct besteht aus zwei verschiedenen Verbindungen, welche leicht durch fractionirte Krystallisation aus Pyridin voneinander getrennt werden können. Die eine ist in Pyridin schwer löslich; sie wird mit A bezeichnet, die andere, in Pyridin leicht löslich, wird mit B bezeichnet. Verbindung A krystallisirt nach wiederholter Krystallisation aus Pyridin in derben glänzenden Krystallen, welche Krystallpyridin enthalten. Beim Liegen an der Luft, schneller beim Trocknen auf dem Wasserbade oder beim Waschen der Krystalle mit Alkohol wird das Krystallpyridin abgespalten. A geht bei weiterer Behandlung mit Anilin in B über und

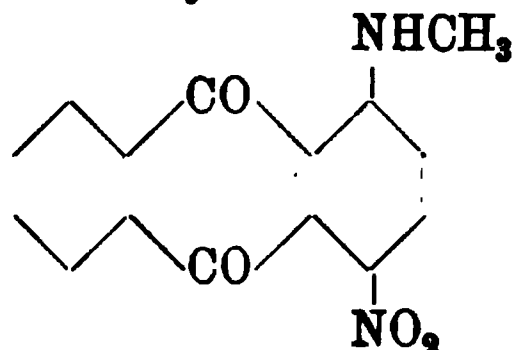
dürfte demnach als das Monosubstitutionsproduct aufzufassen sein. — B krystallisirt aus wenig Pyridin in schwach gelbgrün gefärbten glänzenden Blättern, welche das Krystallpyridin ebenfalls leicht abgeben. Eine Analyse ergab 7,75 Proc. Stickstoff. Berechnet für Anthrachinon + 2 Mol. Anilin: 7,77 Proc. Ganz analog verläuft die Reaction, wenn man an Stelle der in obigen Beispielen benutzten Amine andere primäre aromatische Amine verwendet.

Zur Darstellung von Paraamidooxyanthrachinon und von Paraalkylamidooxyanthrachinonen behandeln dieselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 154 353) α -Amidoanthrachinon bez. α -Alkylamidoanthrachinone mit hochprocentiger rauchender Schwefelsäure. Die Verbindungen sind werthvoll zur Herstellung von Farbstoffen. — 50 k α -Amidoanthrachinon werden unter lebhaftem Umrühren in 1000 k rauchende Schwefelsäure von 80 Proc. bei einer Temperatur von 25 bis 40° eingetragen. Nach einigen Tagen ist die Oxydation vollendet, worauf die Schmelze durch Verdünnen mit Schwefelsäuremonohydrat und Eingiessen in Eiswasser aufgearbeitet wird. Man erhält so das bekannte 1.4-Amidooxyanthrachinon. — Oder 10 k α -Methylamidoanthrachinonsulfat werden mit 200 k rauchender Schwefelsäure von 80 Proc. so lange auf 30 bis 35° erwärmt, bis eine in Wasser aufgearbeitete Probe keine wesentliche Menge unveränderten Methylamidoanthrachinons mehr enthält. Man verdünnt nun mit Schwefelsäure, giesst auf Eis und wäscht den erhaltenen Niederschlag mit Wasser aus. Derselbe besteht aus sehr reinem 1.4-Methylamidooxyanthrachinon. Analog verläuft die Reaction, wenn man das Methylamidoanthrachinon durch andere Alkylamidoanthrachinone ersetzt; man erhält so die p-Oxyalkylamidoanthrachinone, die in ihren Eigenschaften dem p-Methylamidooxyanthrachinon ähnlich sind. So zeigt z. B. das p-Aethylamidooxyanthrachinon genau das gleiche Spectrum wie das Methylderivat.

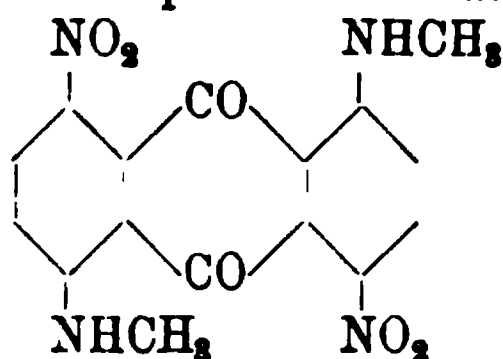
Zur Darstellung von am Stickstoff methylylirten Amidoanthrachinonen lassen die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 156 056) auf Amidoanthrachinone Formaldehyd in mineralsaurer Lösung einwirken. Eine Lösung von 10 k Monoamidoanthrachinon in 150 k Schwefelsäure von 66° Bé. wird in 150 l einer gut gekühlten 40proc. Lösung von Formaldehyd so einlaufen gelassen, dass die Temperatur nicht über 20 bis 30° steigt. Dann erwärmt man während 2 bis 3 Stunden auf 55 bis 60°, wobei die ursprünglich rothviolette Farbe der Schmelze allmählich schmutzigblau, dann olive und schliesslich fast farblos wird. Man lässt dann erkalten und gibt unter gutem Rühren vorsichtig so lange Wasser hinzu, bis eine vom dunkel gefärbten Niederschlage abfiltrirte Probe beim Verdünnen mit Wasser einen hellrothen Niederschlag gibt. Dann filtrirt man das Ganze und versetzt das Filtrat mit viel Wasser. Der so erhaltene Niederschlag besteht aus dem im Pat. 144 634 (J. 1903, 53) beschriebenen α -Monomethylamidoanthrachinon. Durch Krystallisation aus Pyridin

wird letzteres sofort rein erhalten. — In ähnlicher Weise verläuft die Reaction bei Anwendung von anderen starken Mineralsäuren, wie z. B. Salzsäure. — Ersetzt man in obigem Beispiel das Monoamidoanthrachinon durch 1.5- und 1.8-Diamidoanthrachinon, so erhält man ebenfalls Methylderivate dieser Verbindungen. So werden z. B. in analoger Weise die bereits im Pat. 144 634 (J. 1903, 53) beschriebenen symmetrischen 1.5- und 1.8-Dimethylamidoanthrachinone erhalten.

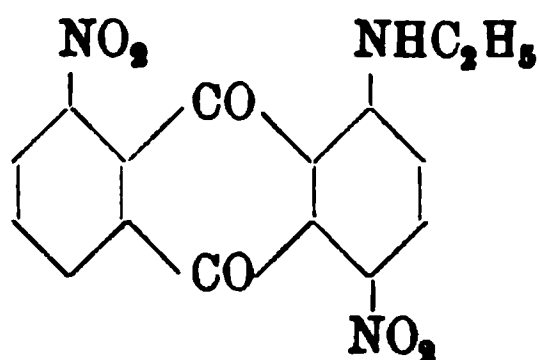
Zur Herstellung von Nitroderivaten der Anthracenreihe behandeln dieselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 156 759) Alkylamidoanthrachinone und deren Derivate mit Nitrirungsmitteln. Es werden z. B. 10 k α -Monomethylamidoanthrachinon in 2 hl Salpetersäure von 33° Bé., welche auf 60° erwärmt sind, langsam und unter gutem Rühren eingetragen, derart, dass die Temperatur nicht über 65° steigt. Die Nitrirung geht rasch von statten; der gebildete Nitrokörper scheidet sich aus der Salpetersäure in Form rothbrauner, glänzender Krystalle ab, welche nach dem Erkalten abgesaugt werden. Dieselben stellen das 1.4-Nitromethylamidoanthrachinon



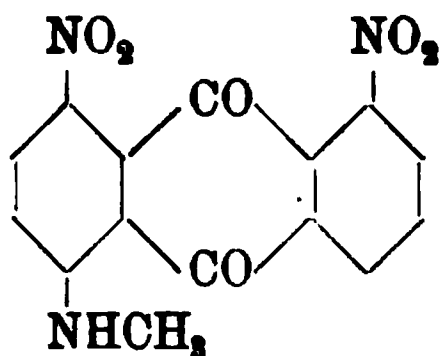
vermengt mit etwas Orthoverbindung dar. Durch Auskochen mit Alkohol und Krystallisiren des Rückstandes aus Pyridin erhält man die reine Paraverbindung in Form von langen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 250°, welche in Alkohol und Eisessig ziemlich schwer, leichter in Aceton und Pyridin mit orangerother Farbe löslich sind. In 25proc. Salzsäure ist die Verbindung im Gegensatz zum Monomethylamidoanthrachinon unlöslich. — In der Salpetersäuremutterlauge befindet sich das isomere o-Nitromethylamidoanthrachinon, welches sich von der Para-(1.4) Verbindung durch grössere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln unterscheidet und auf Grund dieser Eigenschaft leicht getrennt werden kann. — Oder 10 k symmetrisches 1.5-Dimethyldiamidoanthrachinon werden langsam unter gutem Umrühren in 1 hl Salpetersäure von 42° Bé. eingetragen, indem man Sorge trägt, dass die Temperatur nicht über 30° steigt. Die erst gelbe Farbe der Lösung geht unter vorübergehender Abscheidung eines farblosen salpetersauren Salzes allmählich in Violett, dann in Blauroth über, wobei sich gleichzeitig dunkelviolette Krystalle des gebildeten p-Dinitroderivates von der Constitution



abscheiden. Diese Verbindung zeigt schwach basische Eigenschaften, löst sich in Pyridin mit blauröthlicher, in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe, welche auf Zusatz von Wasser erst roth, dann violett wird und schliesslich die Nitroverbindung als dunkelviolettrothen Niederschlag abscheidet. — Statt der Salpetersäure von 42° Bé. kann man auch schwächere Säure, z. B. von 33° Bé., verwenden, wobei die Nitrierung längere Zeit bez. etwas höhere Temperatur erfordert. — Oder in eine Mischung von 10 k Salpetersäure von 95 Proc. HNO_3 -Gehalt und 50 k Eisessig werden nach und nach 10 k symmetrisches 1:8-Dimethyldiamidoanthrachinon bei einer Temperatur von 30 bis 35° eingetragen. Man erwärmt nun vorsichtig auf 60 bis 70°, wobei sich das gebildete p-Dinitroderivat bald krystallinisch abscheidet. — 10 k 1.8-Nitroäthylamidoanthrachinon werden in 1 hl Salpetersäure von 42° Bé. gelöst, indem Sorge getragen wird, dass keine Temperatursteigerung über 30 bis 40° stattfindet. Nach kurzer Zeit scheidet sich das gebildete 1.5-Dinitro-8-äthylamidoanthrachinon

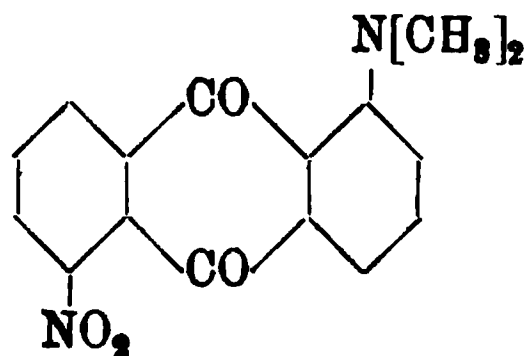


rein in Form langer rothbrauner Nadeln vom Schmelzpunkt 253° ab, welche in Salzsäure unlöslich, schwer löslich in concentrirter Schwefelsäure sind und beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure und Borsäure eine intensiv violette Lösung geben. Analog dem 1.8-Nitroäthylamidoanthrachinon verhalten sich 1.8-Nitromethylamidoanthrachinon sowie die entsprechenden 1.5-Nitroalkylamidoanthrachinone. Löst man z. B. 1 Th. 1.5-Nitromethylamidoanthrachinon in 10 Vol. Salpetersäure von 42° Bé., so scheiden sich zunächst farblose Tafeln des salpetersauren Salzes ab, welche nach und nach in dunkle Nadeln des 1.8-Dinitro-5-methylamidoanthrachinons

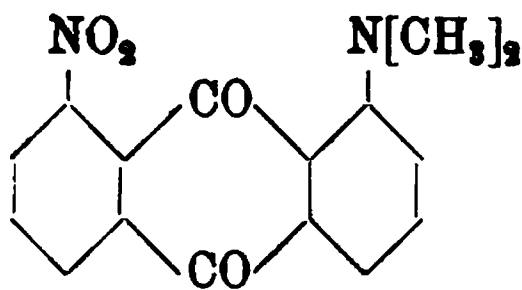


übergehen. — Nach einem fernerem Beispiel werden 10 k α -Dimethylamidoanthrachinon in 200 k Eisessig gelöst, mit 6 k Salpetersäure von 42° Bé. versetzt, die Lösung erst auf dem Wasserbade erwärmt, dann 1 bis 2 Stunden auf den Siedepunkt des Eisessigs erhitzt. Hierbei scheiden sich allmählich in reichlichem Maasse schöne braunrothe Krystalle ab, welche nach dem Erkalten abgesaugt werden und das im 1. Beispiel beschriebene 1.4-Nitromonomethylamidoanthrachinon dar-

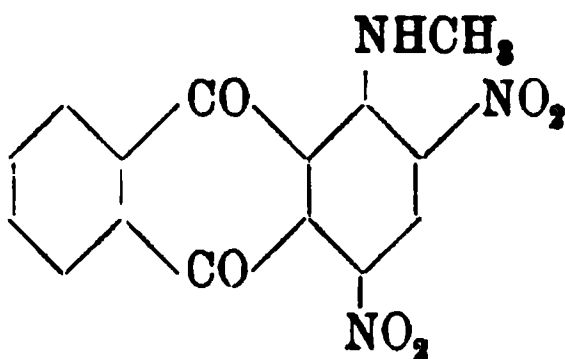
stellen. In der Eisessigmutterlauge befindet sich das in untergeordneter Menge entstandene 2.1-Nitromethylamidoanthrachinon. Es hat also neben der Nitrierung eine Aboxydirung einer Methylgruppe stattgefunden. Diese Aboxydirung der Methylgruppe verläuft glatt, da die Ausbeuten an Nitroverbindungen ziemlich die gleichen sind als wie bei Anwendung von Monomethylamidoanthrachinon. — Dem α -Dimethylamidoanthrachinon analog verhalten sich 1.5- und 1.8-Tetramethyldiamidoanthrachinon. — Nitriert man Dimethylamidoanthrachinon in concentrirter Schwefelsäure bei mässiger Temperatur mit der für 1 Mol. berechneten Menge oder einem mässigen Ueberschuss Salpetersäure, so erhält man, wie aus folgendem Beispiel ersichtlich, ohne dass Oxydation der Methylgruppe stattfindet, glatt 1.5- und 1.8-Nitrodimethylamidoanthrachinon. — 5 k Dimethylamidoanthrachinon werden in 50 k Schwefelsäure von 66° Bé. gelöst und mit 8 l Nitrirsäure (0,2 k HNO_3 im Liter enthaltend) versetzt. Man erwärmt einige Stunden auf 50 bis 60°, lässt erkalten und giesst auf 200 k Eis. Aus der erhaltenen Lösung scheiden sich bald schöne farblose Krystalle eines Sulfates ab, welche, mit Ammoniak oder essigsaurem Natron zersetzt, das auch nach Pat. 136 777 (J. 1902, 75) erhältliche 1.5-Nitrodimethylamidoanthrachinon



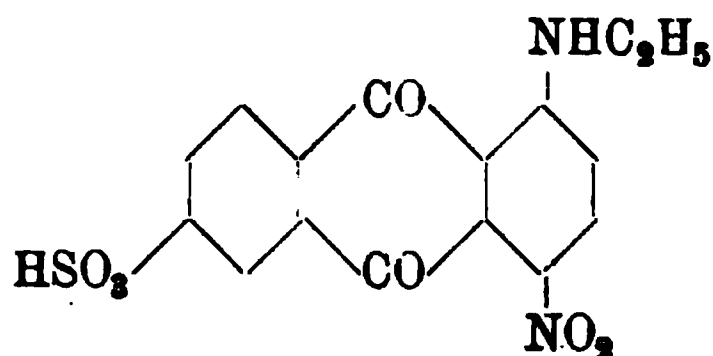
in ausgezeichneter Reinheit liefert. Aus der Mutterlauge des Sulfates dieses Körpers wird durch Alkalien das 1.8-Nitrodimethylamidoanthrachinon



ausgefällt. — Erwärmt man 1 Th. α -Monomethylamidoanthrachinon oder α -Dimethylamidoanthrachinon oder o- oder p-Nitro- α -monomethylamidoanthrachinon mit 10 bis 15 Th. Salpetersäure von 42° Bé. längere Zeit auf dem Wasserbad, so scheiden sich allmählich schöne orangerothe Krystalle ab, welche sehr wahrscheinlich das o-p-Dinitro- α -monomethylamidoanthrachinon



darstellen und welche schon bei ganz kurzem Kochen mit p-Toluidin eine reingrüne Schmelze geben, aus welcher durch Alkohol der gebildete grüne Farbstoff in schönen Krystallen abgeschieden wird. — 1 Th. 1-Aethylamidoanthrachinon-6-sulfosäure wird in 10 Th. Salpetersäure von 24° Bé. eingetragen und bei einer 45° nicht übersteigenden Temperatur so lange geführt, bis die Substanz mit rother Farbe vollständig in Lösung gegangen ist. Man kühlt nun ab, wobei sich die gebildete 1-Aethylamido-4-nitroanthrachinon-6-sulfosäure



in schönen braunen Krystallen abscheidet. — Ganz analog werden aus 1-Methylamidoanthrachinon-6-sulfosäure oder aus den 1-Alkylamidoanthrachinon-7-sulfosäuren die entsprechenden Nitroderivate hergestellt.

Zur Herstellung von Oxyanthrachinonmethyläthern behandeln dieselben Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer (D. R. P. Nr. 156 762) Anthrachinon- α -sulfosäuren mit Methylalkohol bei Gegenwart von Aetzalkalien in der Wärme. 20 k anthrachinon- α -sulfosaures Kali werden mit 250 l Methylalkohol und 25 k Aetznatron so lange gekocht, bis die Anthrachinon- α -sulfosäure zum grössten Theil verschwunden ist. Man giesst nun in Wasser, saugt ab und wäscht zur Entfernung von unangegriffener Anthrachinon- α -sulfosäure mit heissem Wasser aus, worauf man den Erythrooxyanthrachinonäther in sehr reiner Form erhält. — Ein Gemisch von 20 k 1.8-anthrachinon-disulfosaurem Kali, 20 k Aetznatron, 200 k Methylalkohol wird 72 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Man giesst nun in Wasser, wobei sich der Chrysazindimethyläther in feinen Flocken abscheidet. Nachdem man mit heissem Wasser ausgewaschen hat, um etwa noch vorhandene unveränderte Sulfosäure zu entfernen, ist der Aether fast rein. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man ihn rein in Form von hellgelben Nadeln. — Man kocht ein Gemisch von 20 k 1.5-anthrachinondisulfosaurem Natron, 50 l 30proc. Natronlauge, 2 hl Methylalkohol 72 Stunden am Rückflusskühler. Durch Eingiessen in Wasser wird der Anthrarufindimethyläther in hellgelben Flocken abgeschieden; durch Auswaschen, Trocknen und Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man denselben rein in schönen hellgelben Nadeln.

Zur Herstellung von Chlorderivaten der nicht färbenden β -Oxyanthrachinone behandeln Wedekind & Cp. (D. R. P. Nr. 152 175) die entsprechenden Oxyanthrachinone in alkalischer Lösung mit unterschlorigsauren Salzen. 24 Th. Anthraflavinsäure

werden in 2400 Th. Wasser mit 240 Th. Natronlauge von 40° Bé. heiss gelöst und in die siedende Lösung unter Rühren eine Lösung von 440 Th. unterschlorigsaurem Natrium von 3,4 Proc. activem Chlorgehalt zugegeben. Nach etwa einstündigem Kochen wird das überschüssige Natriumhypochlorit durch Zusatz von Natriumsulfit zerstört und die braunrothe Lösung mit Schwefelsäure gefällt. Die reine gelbe Fällung wird abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet. Ausbeute 25 Th. — 24 Th. Anthraflavinsäure werden in 2400 Th. Wasser mit 24 Th. Natriumcarbonat gelöst und unter Rühren zu der auf 40° gebrachten und während der Reaction auf dieser Temperatur gehaltenen Lösung eine Lösung von 440 Th. Natriumhypochlorit von 3,4 Proc. activem Chlorgehalt auf Zusatz von 24 Th. Natriumcarbonat langsam zugegeben. Ist das active Chlor verbraucht, so wird das Ganze zum Sieden erhitzt und wie gewöhnlich mit Schwefelsäure gefällt. Die ausgeschiedenen hellgrünen Flocken werden abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet. Ausbeute 28,8 Th. — 24 Th. Anthraflavinsäure werden in 2400 Th. Wasser mit 24 Th. Natriumcarbonat gelöst und zu der auf 40° gebrachten und während der Reaction auf dieser Temperatur gehaltenen Lösung unter Rühren 1300 Th. Natriumhypochloritlösung von 3,4 Th. Proc. activem Chlorgehalt langsam zugegeben. Man steigert dann die Temperatur langsam bis zum Sieden, überzeugt sich, dass das active Chlor verbraucht ist und fällt dann das Ganze mit Schwefelsäure. Die hellgrünen Flocken werden abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet. Ausbeute 16,8 Th. — 24 Th. Isoanthraflavinsäure werden in 2400 Th. Wasser mit 24 Th. Natriumcarbonat gelöst und zu der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur unter Rühren 560 Th. Natriumhypochloritlösung von 2,6 Proc. activem Chlorgehalt auf Zusatz von 24 Th. Natriumbicarbonat in etwa 2 Stunden zugegeben. Ist das active Chlor verbraucht, so wird das Ganze zum Sieden gebracht und mit Schwefelsäure gefällt. Die grünlichen Flocken werden abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet. Ausbeute 25,4 Th.

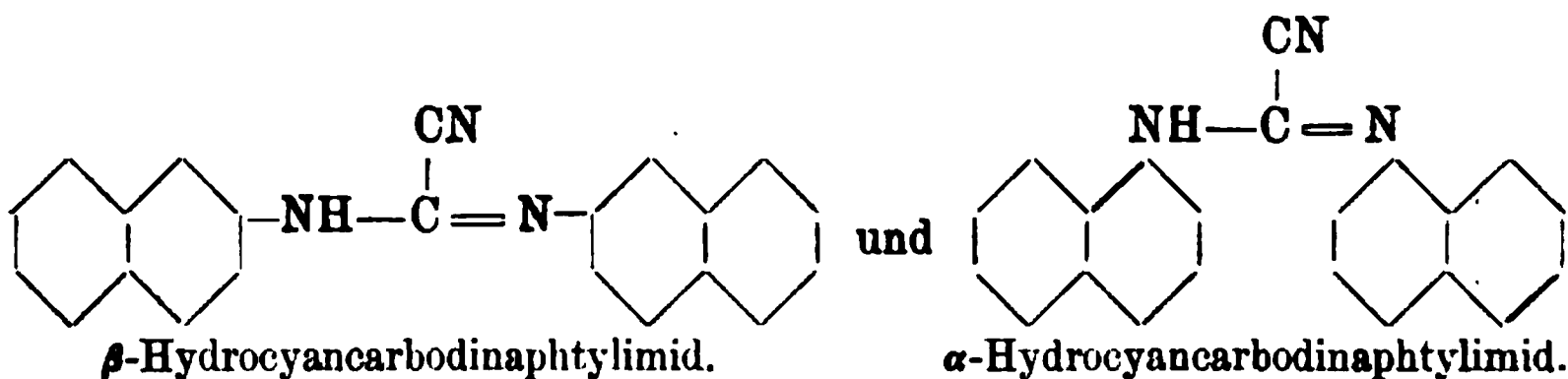
Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 153 194) wird Dioxyanthrachinon verwendet. 24 Th. 1.7-Dioxyanthrachinon werden mit 24 Th. Natriumcarbonat in etwa 2400 Th. Wasser in der Hitze gelöst und in die Lösung unter Rühren heiss 520 Th. Natriumhypochloritlösung von 3,2 Proc. activem Chlorgehalt langsam zufließen gelassen. Nach dem Verbrauchen des activen Chlors wird die braune Lösung des entstehenden Chlor-1.7-dioxyanthrachinons mit Schwefelsäure gefällt, die ausgeschiedenen gelben Flocken filtrirt, ausgewaschen, getrocknet.

Zur Darstellung von Monoamido- und Monoxyanthrachinon und von Halogenderivaten derselben erhitzt die Basler chemische Fabrik (D. R. P. Nr. 148 110) m-Amido- oder m-Oxybenzoyl-o-benzoësäure bez. deren Halogensubstitutionsproducte mit Schwefelsäure. Die nach Pat. 75 288 (J. 1894, 679) erhältliche p-Chlorbenzoyl-o-benzoësäure (Schmp. 151 bis 153°) gibt beim Nitriren mit Mischsäure die m-Nitro-p-chlorbenzoyl-o-benzoësäure. Schmelzpunkt der durch das Natriumsalz und nachheriges Umkrystallisiren aus Alkohol

gereinigten Säure 202 bis 204°. Bei der Reduction der Nitrosäure wurde die m-Amido-p-chlorbenzoyl-o-benzoësäure vom Schmelzpunkt 175 bis 176° erhalten. — 10 Th. Amidochlorbenzoylbenzoësäure wurden mit 30 Th. Monohydrat unter gutem Umrühren auf 200° erhitzt und dann in die zehnfache Menge Wasser gegossen. Das Amidoanthrachinon schied sich als gelbbrauner Niederschlag aus. Das so dargestellte Product ist ganz einheitlich; allen Eigenschaften nach ist es das 2.3-Amidochloranthrachinon. Das sublimirte Product schmilzt bei 280 bis 283°. — Aus der Amidochlorbenzoylbenzoësäure erhält man durch Diazotiren und Verkochen die entsprechende Oxyverbindung, die beim Condensiren mit Schwefelsäure das Oxychloranthrachinon liefert. — Das Oxychloranthrachinon kann man bequem aus der Amidochlorbenzoylbenzoësäure in einer Operation darstellen, indem man die diazotirte Amidochlorbenzoylbenzoësäure in concentrirter schwefelsaurer Lösung verkocht. — 11 Th. m-Amido-p-chlorbenzoylbenzoësäure wurden in 50 Th. Eisessig gelöst, mit 4 Th. concentrirter Schwefelsäure vermischt und mit einer concentrirten wässerigen Lösung von 3 Th. Nitrit unter Kühlung langsam diazotirt. Die Diazolösung wurde in 300 Th. concentrirter Schwefelsäure gegossen und bis auf 200° erhitzt; hierbei entwichen grössere Mengen von Stickstoff und die Lösung wurde dunkler, zuletzt dunkel rothbraun; nach dem Abkühlen und Verdünnen mit Wasser schieden sich gelbe Flocken aus. Durch Lösen in Natronlauge, Fällen durch Einleiten von Kohlensäure und Umkrystallisiren aus Alkohol wurde das Product gereinigt. Goldgelbe Nadeln; Schmelzpunkt 258 bis 260°. — Genau wie die Chlorbenzoylbenzoësäure verhält sich auch die p-Brombenzoylbenzoësäure vom Schmelzpunkt 169°, wodurch man das Amidobrom-(2.3)-anthrachinon vom Schmelzpunkte 267 bis 270° und das Oxybromanthrachinon vom Schmelzpunkte 249 bis 252° erhält. — Ebenso leicht lassen sich die aus den halogensubstituirten Phtalsäuren und Benzol und aus den halogensubstituirten Phtalsäuren und Halogenbenzol dargestellten halogensubstituirten Benzoyl-o-benzoësäuren nitriren, reduciren, diazotiren und die Diazoverbindungen zu den Oxyderivaten verkochen. Aus den Amido- und Oxyderivaten der halogensubstituirten Benzoylbenzoësäuren erhält man beim Erhitzen mit Schwefelsäure die Amido- und Oxyverbindungen der halogensubstituirten Anthrachinone.

Darstellung eines α -Naphthalids des α -Naphtisatins und eines β -Naphthalids des β -Naphtisatins. Nach C. und H. Dreyfus (D. R. P. Nr. 152 019) lassen α - und β -Hydrocyancarbo-dinaphtylimide durch Eintragen in concentrirte Schwefelsäure direct in die entsprechenden α -substituirten Naphtisatinderivate überführen. Die Bildung der Isatinderivate erfolgt bei der β -Verbindung schon bei gewöhnlicher Temperatur, indessen ist es bei der α -Verbindung angezeigt, in erwärmte Schwefelsäure einzutragen. Wenn die Einwirkung der Schwefelsäure zu lange dauert oder wenn die Temperatur zu hoch gehalten wird, entstehen mitunter in Soda lösliche Producte. — 1 Th.

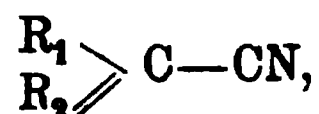
β -Hydrocyancarbodinaphtylimid wird unter gutem Rühren in 4 Th. auf 85 bis 90° erwärmte concentrirte Schwefelsäure rasch eingetragen. Das β -Hydrocyancarbodinaphtylimid geht hierbei mit violetter Farbe in Lösung. Das Erhitzen wird hierauf bei 100 bis 105° noch einige Zeit fortgesetzt, wobei die violette Farbe der Lösung in ein intensives Dunkelroth übergeht. Nach dem Erkalten der schwefelsauren Schmelze trägt man diese unter gutem Rühren in Eiswasser ein. Der auf diese Weise erhaltene rothbraune Niederschlag wird filtrirt, mit Soda zersetzt, nochmals filtrirt, gewaschen, gepresst und getrocknet. Das so dargestellte α -substituirte β -Naphtisatin wird in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten. Es ist in Alkohol und Benzol mit rothbrauner Farbe löslich und besitzt einen über 180° liegenden Schmelzpunkt. — Unter gutem Rühren wird 1 Th. β -Hydrocyancarbodinaphtylimid in 15 Th. auf 25 bis 30° erwärmte, concentrirte Schwefelsäure eingetragen. Das β -Hydrocyancarbodinaphtylimid geht mit anfangs rothbrauner, dann violetter Farbe nach 2 bis 3 Stunden in Lösung. Man erhitzt zum Schluss auf 35 bis 40°, kühlt ab und giesst die schwefelsaure Lösung in Eiswasser. Die weitere Behandlung ist dieselbe, wie die im vorigen Beispiel angegebene. Ersetzt man in diesem Beispiel das β -Hydrocyancarbodinaphtylimid durch die entsprechende α -Verbindung, so trägt man die letztere vortheilhaft bei einer Temperatur von 60° in die concentrirte Schwefelsäure ein und lässt die schwefelsaure Lösung des α -substituirten α -Naphtalids des α -Naphtisatins in Eiswasser einlaufen, wobei sich ein violett- bis rothbrauner Niederschlag bildet, der, wie oben beschrieben, weiter verarbeitet wird. — Verwendet man in diesem Beispiel eine Schwefelsäure vom spec. G. 1,82, so kann man das β -Hydrocyancarbodinaphtylimid bei 60 bis 65° in die erwärmte Schwefelsäure eintragen. Die so erhaltenen α -substituirten Naphtisatinderivate geben in alkoholischer Lösung mit Kali, Natron oder Natriumsulfid intensive blaue bis grüne Färbungen, die auf Wasserzusatz wieder verschwinden. — Durch Erhitzen mit Mineralsäuren geben die Naphtisatinderivate unter Abspaltung von Naphtylamin die entsprechenden Naphtisatine. Die als Ausgangsmaterialien verwendeten Hydrocyancarbodinaphtylimide können dargestellt werden durch wechselseitige Einwirkung von basischen Bleisalzen und Cyanalkalien auf die entsprechenden α - und β -Dinaphtylthioharnstoffe. So z. B. kann das α - und β -Hydrocyancarbodinaphtylimid nach folgenden Angaben dargestellt werden. 10 Th. α - oder β -Dinaphtylthioharnstoff werden mit 10,5 Th. basischen Bleicarbonat unter Zusatz von Wasser und Alkohol gut vermischt, zu dieser Paste gibt man eine wässerige Lösung von 2,5 Th. Cyankalium. Unter gutem Rühren wird nun die Masse auf 60 bis 70° erwärmt. Die Reaction vollzieht sich im Verlaufe von ungefähr 2 Stunden, die Masse wird vorübergehend braun und schliesslich schwarzgrün. Nach dem Erkalten der Masse wird filtrirt, gewaschen, gepresst und getrocknet. Durch Extraction mit Aether erhält man α - bez. β -Hydrocyancarbodinaphtylimid. Es kommen ihnen folgende Formeln zu:



Die so gewonnenen α - und β -Isatinaphtalide, bez. deren Salze dienen zur Darstellung von Indigofarbstoffen, sowie von Naphtisatinen.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 153 418) trägt man zur Darstellung der Anilide, o- und -p-Toluidide von α - und - β -Naphtisatin, sowie des α -Naphtalids von β -Naphtisatin an Stelle der α - und - β -Hydrocyancarbodinaphtylimide die entsprechenden gemischten Hydrocyancarbodiarylimide in erwärmte Schwefelsäure ein. Unter gutem Rühren werden 5 Th. Hydrocyancarbo- β -naphtylphenylimid in 20 Th. auf 75 bis 80° erwärmte concentrirte Schwefelsäure rasch eingetragen. Das Hydrocyanid geht hierbei mit violetter Farbe in Lösung, worauf bei 100° noch einige Zeit weiter erhitzt wird. Die erkaltete, intensiv rothbraun gefärbte Schmelze wird in Eiswasser eingetragen und gemäss dem Hauptpatent weiter verarbeitet. Das α -Anilid des β -Naphtisatins kann auch in anderer Weise isolirt werden, so z. B., indem man die erkaltete schwefelsaure Schmelze in eine mit genügend Eis versetzte Sodalösung einlaufen lässt. — Wenn die Einwirkungsdauer der Schwefelsäure verlängert wird, oder wenn die Schwefelsäuremenge vergrössert wird, so entstehen Sulfosäuren, welche ihrerseits durch geeignete Reduction in Naphtalinindigosulfosäuren verwandelt werden können. Das auf diese Weise entstehende α -Anilid des β -Naphtisatins ist ein rothbraun gefärbter Körper, der sich in Alkohol und Benzol löst und leicht in β -Naphtalinindigo übergeführt werden kann. — Ersetzt man in diesem Beispiel das Hydrocyancarbo- β -naphtylphenylimid 1. durch das Hydrocyancarbo- β -naphtyl- α -naphtylimid, die Hydrocyancarbo- β -naphtyl-o- und -p-tolylimide, 2. durch das Hydrocyancarbo- α -naphtylphenylimid, durch die Hydrocyancarbo- α -naphtyl-o- und -p-tolylimide, so entstehen die folgenden Isatinderivate: I. Das α -substituirte α -Naphtalid und die α -substituirten o- und -p-Toluidide des β -Naphtysatins; II. das α -Anilid und die α -substituirten o- und p-Toluidide des α -Naphtisatins. — In der Formel 1 ist R ersetzbar durch die Radicale α -Naphtyl, Phenyl, o-Tolyl und p-Tolyl, und man erhält die unter I. erwähnten Isatinderivate. — In der Formel 2 ist R ersetzbar durch die Radicale Phenyl, o-Tolyl und p-Tolyl, und man erhält die unter II. erwähnten Isatinderivate. — Alle diese Isatinderivate geben durch geeignete Reduction Indigofarbstoffe, und zwar geben die unter I. erwähnten Isatinderivate, sowie das α -Anilid des β -Naphtisatins den β -Naphtalinindigo, die unter II. erwähnten den α -Naphtalinindigo. — Die hier als Ausgangsmaterialien verwendeten Hydrocyancarbodiarylimide können nach dem im Pat. 152 019 erwähnten Verfahren

aus den entsprechenden Thioharnstoffen dargestellt werden und haben wahrscheinlich folgende Constitution:



wobei R_1 ersetzt ist durch den α - oder β -Naphtylaminrest, während R_2 ersetzt wird durch die Radicale β -Naphtylamin, Anilin, o-Toluidin und p-Toluidin.

Herstellung von Nitroderivaten aromatischer Amine. Nach R. Lesser (D. R. P. Nr. 148874) können die Nitrophthalaminsäuren aus Phtalimiden gewonnen werden: 1. durch Ueberführen der letzteren in Phtalaminsäuren und Nitriren dieser, oder 2. durch Nitriren der Phtalimide und Kochen der entstehenden Nitrophthalimide mit der berechneten Menge Aetzkalilauge. Aus der Lösung der Alkalisalze sowohl der Phtalamin- wie der Nitrophthalaminsäuren werden die freien Säuren durch die berechnete Menge einer Mineralsäure ausgefällt, da sie in Wasser so gut wie unlöslich sind. Die Ueberführung in Nitrophthalaminsäuren stellt gleichzeitig eine Reinigung des bei der Condensation zurückgebildeten Phtalimids dar, indem die Lösung der Alkalisalze der Phtalamin- bez. Nitrophthalaminsäuren durch Filtriren von Verunreinigungen, die durch Eis, unreine Säuren, metallische Gefässe hinzugebracht sein können, sich befreien lässt. — 28,4 k rohe Nitrophthalanilsäure werden in einem Kessel mit abwärts gerichtetem Kühler mit 18 k Anilin mehrere Stunden bez. so lange auf 120 bis 130° erhitzt, bis in einer herausgenommenen Probe keine Nitrophthalanilsäure mehr nachweisbar ist. Ist dieser Punkt erreicht, so verfährt man zur Gewinnung von reinem p-Nitranilin aus der Schmelze, die neben p- und o-Nitranilin das zurückgebildete Phtalanil enthält, genau in der im Pat. 141893 (J. 1903, 84) angegebenen Weise.

Die Darstellung von 1.4-Monoformylamidonaphtol geschieht nach F. Gaess (D. R. P. Nr. 149022) durch Erhitzen von 1.4-Amidonaphtol mit Ameisensäure oder salzsaurem 1.4-Amidonaphtol mit ameisensaurem Alkali und Ameisensäure. 10 Th. salzsauren 1.4-Amidonaphtols werden mit 4 Th. ameisensauren Natrons zusammengerieben und dann mit 40 Th. 90proc. Ameisensäure 3 bis 4 Stunden bez. so lange am Rückflusskühler gekocht, als eine in der Kälte mit verdünnter Salzsäure versetzte Probe auf Zusatz von Natriumnitrit aufschäumt; hierauf destillirt man die überschüssige Ameisensäure ab. Der Rückstand wird mit Wasser fein zerrieben und ausgewaschen. Das so erhaltene Monoformyl-1.4-amidonaphtol ist ohne Weiteres zur technischen Verwendung geeignet; durch Umkrystallisiren aus Wasser lässt es sich reinigen. Das 1.4-Monoformylamidonaphtol löst sich in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter und krystallisirt daraus in kleinen, farblosen, zu Rosetten gruppirten Nadelchen vom Fp. 168°. In Alkohol ist es leicht löslich.

Amido- und Amidooxydiphenylamine untersuchte eingehend R. Gnehm (J. prakt. 69, 161 u. 223) mit besonderer Berücksichtigung der Schwefelfarbstoffe.

Die Siedepunkte organischer Verbindungen unter verschiedenem Druck bestimmten A. Jaqueroed und E. Wassmer (Ber. deutsch. 1904, 2531) mit Hilfe eines Wasserstoffthermometers:

Druck	Naphtalin	Diphenyl	Benzophenon
800 mm	219,95°	257,37°	307,92°
790	219,40	256,76	307,30
780	218,83	256,15	306,68
770	218,25	255,54	306,06
760	217,68	254,93	305,44
750	217,11	254,32	304,80
740	216,53	253,71	304,16
730	215,95	253,10	303,51
720	215,36	252,48	302,85
710	214,76	251,85	302,18
700	214,14	251,21	301,50
680	212,87	249,92	300,11
660	211,58	248,61	298,69
640	210,28	247,26	297,24
620	208,93	245,87	295,75
600	207,55	244,42	294,24
580	206,12	242,93	292,69
560	204,66	241,41	291,08
540	203,15	239,84	289,43
520	201,59	238,23	287,76
500	200,00	236,58	286,01
480	198,34	234,89	284,20
460	196,60	233,14	282,34
440	194,78	231,28	280,40
420	192,91	229,36	278,38
400	191,00	227,39	276,30
380	189,02	225,36	274,13
360	—	223,26	271,84
340	—	221,09	269,41
320	—	218,90	266,87
300	—	216,65	264,22
280	—	214,34	261,46
260	—	212,01	258,61

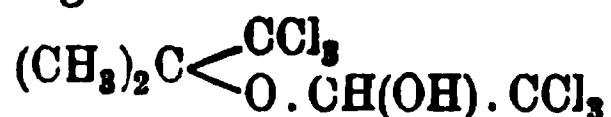
Arylsubstituierte β -Naphtylamine und ihre Darstellung mittels der Sulfidreaction untersuchten H. Bucherer und A. Stohmann (Z. Farben. 1904, 57).

Die Einführung der Alkalischmelze von Sulfosäuren in die Technik ist H. Wichelhaus (Chem. Ind. 1904, 447) zu verdanken.

Anthracenanalysen. Bekanntlich wird im Rohanthracen der Gehalt an Reinanthracen in der Weise bestimmt, dass man das Anthracen mittels Chromsäure zu Anthrachinon oxydirt und das Gewicht des letzteren mit 0,8559 multiplicirt. W. Hallerbach (Chemzg. 1904, 848) berechnete eine Tabelle, welche den Gehalt an Reinanthracen angibt, welcher einem gefundenen Anthrachinongehalte entspricht.

Neue Arzneimittel.

Zur Darstellung des Chloralacetonechloroforms, dessen Zusammensetzung der Formel:



entspricht, werden nach Hoffmann-La Roche & Cp. (D. R. P. Nr. 151188) 16,55 Th. Chloralhydrat mit 17,75 Th. flüssigem Acetonechloroform (J. prakt. 37,361) oder 18,65 Th. krystallisirtem Acetonechloroform verschmolzen und etwa $\frac{1}{2}$ Stunde auf einer Temperatur von 75 bis 80° erhalten. Das erstarrte Reactionsproduct wird in der doppelten Gewichtsmenge Benzol (oder einer entsprechenden Menge Aether, Alkohol, Benzin u. s. w.) heiss gelöst. Beim Erkalten krystallisirt das Chloralacetonechloroform in feinen, asbestartigen Nadeln aus. Durch ein zweimaliges Umkrystallisiren aus Benzol kann das Product rein mit constantem Schmelzpunkt erhalten werden. — 14,75 Th. Chloral und 17,75 Th. flüssiges oder 18,65 Th. krystallisirtes Acetonechloroform werden gemischt, wobei das Reactionsgemisch unter Selbsterwärmung zu einer festen Masse erstarrt. Um die Reaction zu beenden, erwärmt man auf dem Dampfbade bei einer 75° nicht übersteigenden Temperatur etwa $\frac{1}{2}$ Stunde. Das erstarrte Reactionsproduct wird, wie oben angegeben, durch Umkrystallisiren gereinigt. — Das Chloralacetonechloroform schmilzt bei 65°, riecht und schmeckt schwach campherartig; durch Schwefelsäure wird es bereits in der Kälte in Chloral und Acetonechloroform gespalten. Vorsichtig erhitzt sublimirt die Verbindung, bei stärkerem Erhitzen entflammt sie und verbrennt ohne Rückstand. — Das Präparat ist ein prompt wirkendes Hypnoticum mit localanästhetischen Eigenschaften. Es erzeugt im Gegensatz zum Chloral keinen schmerzhaften Reiz und zeigt auch keine Blutgiftwirkung, die sich bei fortgesetzter Darreichung von Chloralhydrat geltend macht. Ausserdem ist die hypnotische Wirkung gegenüber dem Chloralhydrat eine viel intensivere. Auch scheint der Blutdruck nach Chloralacetonechloroform weniger geschädigt als nach Chloral und bleibt die Athmung dabei intact.

Zur Herstellung von Acetylwasserstoffsperoxyd, $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{OH}$ für innerliche Anwendung als antiseptisches Mittel werden nach Parke, Davis & Cp. (D. R. P. Nr. 156998) in 1 l Wasser von 30 bis 40° 25 g krystallinisches Benzoylacetylsperoxyd eingetragen, hierauf wird das Gefäss verschlossen und kräftig geschüttelt, was innerhalb einer Stunde mehrmals zu wiederholen ist. Bald nach dem ersten Schütteln trübt sich die Lösung und in der Ruhe setzt sich ein zarter Niederschlag von Dibenzoylsperoxyd zu Boden. Die darüber stehende klare Lösung, welche Acetylwasserstoffsperoxyd enthält, wird decantirt und kann sofort verwendet werden. — In gleicher Weise können Lösungen von 1:100000, welche bereits kräftige antiseptische Wirkungen besitzen, aber auch andere stärkere Lösungen her-

gestellt werden, für antiseptische Zwecke wird man jedoch selten stärkere Lösungen als 1:1000 verwenden, weil hierdurch schon ganz energische Wirkungen erzielt werden. — Die günstigsten Temperaturgrenzen, innerhalb deren die Reaction sehr schnell vor sich geht, liegen zwischen 30 und 40°. Niedrige Temperaturen verzögern die Hydrolyse, während bei übermässig hoher Temperatur das gebildete Acetylwasserstoffsuperoxyd bald zersetzt wird. — Die wässrige Lösung von Acetylwasserstoffsuperoxyd hält sich bei gewöhnlicher Temperatur viele Wochen unverändert und verwandelt sich höchstens allmählich unter Entwicklung von Sauerstoff in Essigsäure. Dabei ist dieser Stoff gänzlich unschädlich und ungiftig, so dass er mit völliger Sicherheit innerlich angewendet werden kann.

Zur Darstellung einer starren, pulverisirbaren, wasserlöslichen Verbindung von Dextrin und Formaldehyd dampft M. Busch (D. R. P. Nr. 155 567) Dextrin mit Formaldehydlösung bei Wasserbadtemperatur ein und bringt die so gewonnene, zähflüssige Masse mit einem Trockenmittel in ein Vacuum. 1 k Dextrin wird mit 1,5 l Formaldehydlösung (40proc.) zusammengebracht und unter stetem Rühren auf dem Wasserbade eingedampft, bis die Masse zähflüssig wird. Das in der Kälte bald erstarrende Product wird noch warm ins Vacuum gebracht bei Gegenwart eines Trockenmittels. Dabei bläht sich die Masse schaumig auf und ist nach kurzer Zeit zu einem vollkommen geruchlosen, weissen Product erstarrt, das sich sehr leicht pulverisiren lässt. Das Pulver nimmt an der Luft wieder schwachen Aldehydgeruch an, welcher jedenfalls der Einwirkung von Feuchtigkeit zuzuschreiben ist. — Die Substanz ist in jedem Verhältniss in Wasser löslich, die Lösung zeigt nur schwachen Aldehydgeruch. Bei den angegebenen Mengenverhältnissen erhält man ein Präparat, welches einen Gehalt von 29,7 Proc. Aldehyd zeigt. Man kann diesen Gehalt durch Abänderung der Mengenverhältnisse bis zu 50 Proc. erhöhen, demnach den Formaldehyd in eine handliche, feste, wasserlösliche Form bringen, in welcher seine physiologischen und chemischen Eigenschaften vollkommen erhalten sind, und die deshalb zu den verschiedensten Zwecken Verwendung finden kann.

Zur Darstellung von Methylencitronensäure lassen die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 150 949) Chlormethylalkohol in der Wärme auf Citronensäure einwirken. 2 k wasserfreie, fein gepulverte Citronensäure werden mit 2 k trockenem Chlormethylalkohol gemischt und im Autoclaven etwa 4 Stunden auf 130 bis 140° erhitzt. Nach dem Erkalten der Masse wird das Reactionproduct in etwa 6 l kochendem Wasser gelöst. Aus der so erhaltenen Lösung scheidet sich die Methylencitronensäure beim Erkalten in farblosen Krystallen ab. Das Product ist therapeutisch werthvoll. — Die angegebene Menge Chlormethylalkohol kann, falls man für eine innige Mischung der Masse Sorge trägt, erheblich vermindert werden, ohne dass dadurch die Ausbeute erheblich beeinträchtigt wird.

Zur Darstellung von Trichlorisopropylalkohol lassen dieselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 151 545) Chloral auf die bekannten Halogenmethyl-Magnesiumdoppelverbindungen einwirken und zerlegen die entstehenden Halogenmagnesiumverbindungen. Die Verbindung hat werthvolle hypnotische Eigenschaften. 24 Th. Magnesiumspäne werden in einen mit Rückflusskühler und Rührwerk versehenen Apparat, welcher durch Eis gekühlt werden kann, gebracht und mit der genügenden Menge wasser- und alkoholfreien Aethers übergossen. Dann lässt man aus einem Scheidetrichter langsam und unter beständigem Rühren 142 Th. Jodmethyl, welche mit dem gleichen Vol. Aether verdünnt sind, zutropfen. Unter Erwärmen löst sich das Metall, wobei sich die bekannte Doppelverbindung



bildet. Zu der so erhaltenen Lösung von Jodmethyilmagnesium werden nach und nach bei sorgfältiger Kühlung und unter Rühren 147,5 Th. Chloral, gelöst in der entsprechenden Menge trockenen Aethers, hinzugefügt. Das Gemisch wird darauf vorsichtig mit Eis und Wasser versetzt. Dann gibt man so viel verdünnte Säure hinzu, bis die ausgefallene Magnesiumverbindung in Lösung gegangen ist. Hierauf wird die Aetherlösung abgezogen, getrocknet und durch Abdestilliren des Aethers concentrirt. Durch Destillation des erhaltenen Oeles wird der Trichlorisopropylalkohol vom Schmelzpunkt $49,2^\circ$ und den bekannten Eigenschaften isolirt. Er kann durch Umkrystallisiren aus Aether oder Ligroin noch weiter gereinigt werden. — In eine absolut ätherische Lösung von 147,5 Th. Chloral lässt man eine aus 24 Th. Magnesium und 95 Th. Brommethyl in üblicher Weise hergestellte ätherische Lösung von Magnesiumbrommethyl langsam einlaufen, wobei man für gute Kühlung Sorge trägt. Das Reaktionsgemisch wird darauf in der im 1. Beispiel beschriebenen Weise aufgearbeitet. Die Destillation des so gewonnenen Rohöles wird unter vermindertem Drucke ausgeführt.

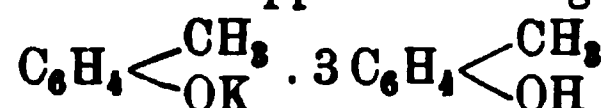
Zur Darstellung von Monoformyl-1.3-dimethyl-4.5-diamido-2.6-dioxypyrimidin behandeln die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 148 208) Monoformyl-4.5-diamido-2.6-dioxypyrimidin oder Monoformyl-3-methyl-4.5-diamido-2.6-dioxypyrimidin mit Methylierungsmitteln. Eine aus 85 g Monoformyldiamidodioxypyrimidin und 1050 cc Normalnatronlauge unter Zusatz von 300 cc Wasser hergestellte Lösung wird mit 160 g Jodmethyl unter steter Bewegung zur Reaction gebracht, wobei man die Temperatur durch gelindes Erwärmen auf 30 bis 40° hält. Wenn der grösste Theil des Jodmethyls verschwunden ist, hat sich das gebildete Dimethylderivat theilweise abgeschieden, während der grössere Theil in der Lösung enthalten ist. Man säuert das Reaktionsgemisch darauf mit Essigsäure an und dampft die so erhaltene schwach saure Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne ein. Aus dem so gebildeten Rückstand wird die Monoformylverbindung des Dimethylderivats der obigen Formel

durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser in reiner Form erhalten. — 92 g der Formylverbindung des 3-Methyl-2.6-dioxy-4.5-diamidopyrimidins werden in 270 cc Doppelnormalnatronlauge gelöst und im Autoclaven bei gewöhnlicher Temperatur unter Umrühren mit Chlormethyl behandelt. Die Einwirkung des Chlormethyls wird so lange fortgesetzt, bis die Reaktionsmasse nur noch schwach alkalisch ist. Das so gebildete Dimethylderivat wird dann abfiltrirt und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Die Methylierung findet auch schon beim einfachen Durchleiten von Chlormethyl durch die alkalische Lösung der Formylverbindung statt.

Zur Darstellung von Thiopyrimidinderivaten lassen dieselben Farbenfabriken (D.R.P. Nr. 156 055) die in der Methylen-Gruppe durch Metalle substituirten Derivate der Cyanessigester auf Thioharnstoff oder dessen Monoalkylderivate einwirken. Zu einer Lösung von 19,5 Th. Kalium in 500 Th. absolutem Alkohol gibt man 57 Th. Cyanessigsäureäthylester, setzt dann zu dem so erhaltenen Kaliumcyanessigester 57 Th. Thioharnstoff hinzu und erhitzt 1 bis 2 Stunden im Wasserbad zum Sieden. Das ausgeschiedene Kaliumsalz wird abfiltrirt, in Wasser gelöst und mit Essigsäure schwach angesäuert. Das Condensationsproduct scheidet sich hierbei aus und kann durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden. Es bildet farblose Krystalle, die in heissem Wasser sowie in Säuren und Alkalien leicht löslich sind, schwer löslich dagegen in kaltem Wasser und in Alkohol. Beim Erhitzen zersetzt sich das Product, ohne zu schmelzen. Mit salpetriger Säure bildet es eine schwerlösliche Isonitrosoverbindung, deren Ammoniaksalz in braunen Nadeln krystallisirt. — 0,75 Th. Natrium werden in absolutem Alkohol gelöst und mit 5 Th. Allylthioharnstoff sowie 4,5 Th. Cyanessigsäureäthylester versetzt. Nach zweistündigem Kochen ist der grösste Theil des Condensationsproductes als Natriumsalz abgeschieden und wird dann, wie im 1. Beispiel angegeben, isolirt. Das so erhaltene Product ist in Wasser und Alkohol in der Kälte sehr schwer, in der Wärme leichter löslich. Es kann aus diesen Lösungsmitteln umkrystallisirt werden. Es ist unlöslich in Ammoniak und wird von Alkalilösungen bereits in der Kälte aufgenommen und aus diesen Lösungen durch Essigsäure wieder gefällt. — Zu einer Lösung von 0,75 Th. Natrium in absolutem Alkohol werden 4 Th. Methylthioharnstoff und 4,5 Th. Cyanessigsäureäthylester zugefügt und einige Stunden gekocht. Nach dieser Zeit wird eingedampft und das Thiopyrimidinderivat mittels Essigsäure ausgefällt. Das so erhaltene Product bildet farblose Nadeln, die in Alkohol auch in der Siedehitze schwer löslich sind. Leichter löst es sich in heissem Wasser, woraus es beim Erkalten in feinen Nadelchen auskrystallisirt. Alkalien lösen die Verbindung schon in der Kälte leicht, Ammoniak nur schwierig; aus den alkalischen Lösungen wird sie auf Zusatz von Säuren wieder gefällt.

Zur Darstellung krystallisirter Doppelverbindungen von Phenolalkalisalzen mit Phenolen lässt C. Gentsch

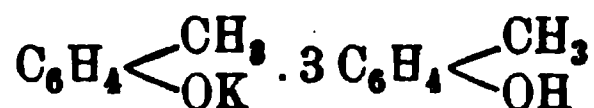
(D. R. P. Nr. 156 761) Phenole in organischen Lösungsmitteln gelöst auf Alkalicarbonate, Aetzalkalien oder Phenolalkalisalze einwirken. — 27,6 Th. Kaliumcarbonat werden in eine Lösung von 75,2 Th. Phenol in 320 Th. Toluol eingetragen, wobei eine Temperaturerhöhung von etwa 15° eintritt; binnen kurzem erstarrt die Masse zu einem dicken Brei, aus dem durch Absaugen die Verbindung $C_6H_5OK \cdot 3 C_6H_5OH$ gemischt mit Kaliumbicarbonat abgeschieden wird. Zu den gleichen Doppelverbindungen kann man einfacher auch in der Weise gelangen, dass man statt Alkalicarbonaten Aetzalkalien verwendet. — Versetzt man eine alkoholische Kalilösung (1 Mol. KOH) mit der 4 Mol. entsprechenden Menge Phenol und verdunstet, oder man schüttelt eine benzolische Phenollösung mit der entsprechenden Menge Alkali, oder man versetzt eine Lösung des Phenols in Toluol mit der auf $\frac{1}{4}$ Mol. berechneten Menge KOH, leitet das rasch sich vollziehende Lösen des Alkalis durch Erwärmen ein und lässt krystallisiren, so gelangt man in allen Fällen zu der beschriebenen Doppelverbindung aus Phenolalkali und Phenol. — Aetznatron löst sich beim Kochen mit einer toluolischen Phenollösung, 1:4 Mol. auf. Beim Erkalten krystallisirt die Doppelverbindung aus der Lösung in langen Nadeln, die sehr hygroskopisch sind. — Beim Arbeiten mit Aetzalkalien werden z. B. 22,4 Th. Kali in eine Lösung von 86,4 Th. p-Kresol in 160 Th. Benzol eingetragen und bis zur Lösung erwärmt. Beim Erkalten krystallisirt die Doppelverbindung:



vom Schmelzpunkt 147° aus. Die entsprechenden Doppelverbindungen des o-Kresols und des m-Kresols (letztere schmilzt bei 88°) sind im Lösungsmittel, z. B. Benzol, bedeutend leichter löslich als die des p-Kresols, so dass mit Hilfe dieser verschiedenen Löslichkeit ein bequemer Weg zur Trennung dieser Phenole gegeben ist, indem man Gemische dieser Phenole in Gemische der erwähnten Doppelverbindungen überführt und diese Gemische dann durch fractionirte Lösung trennt. — 100 g einer Mischung, welche gleiche Theile o- und p-Kresol enthält, werden mit 13 g festem Aetzkali versetzt und erwärmt. Nachdem das Kali völlig gelöst ist, lässt man erkalten, wobei die Masse zu einem Brei von Krystallen erstarrt. Derselbe wird abgesaugt. Säuert man jetzt das Filtrat etwa mit Salzsäure an und destillirt das so abgeschiedene Kresol, so siedet dasselbe bei 189 bis 190°, lässt sich in der Vorlage leicht zur Krystallisation bringen und macht etwa die Hälfte des angewendeten o-Kresols aus. — Durch Waschen des entstandenen Krystallkuchens mit kleinen Mengen Benzol oder ähnlichen Lösungsmitteln erhält man das übrige o-Kresol in Lösung und gewinnt es nach Abdestilliren des Lösungsmittels durch Ansäuern u. s. w., während auf dem Filter als Rückstand etwa 60 g weisse grosse Krystalle der Doppelverbindung des p-Kresols verbleiben. Das aus diesem durch Säure abgeschiedene p-Kresol beginnt bereits beim Abkühlen mit kaltem Wasser zu krystallisiren. Das Ergebniss ändert sich wenig, wenn man statt 13 g Aetzkali nur die

Hälfte anwendet, d. h. also nur so viel Kali zugibt, als zur Bildung der p-Kresoldoppelverbindung erforderlich ist. — Die neuen Producte sollen zu Desinfectionszwecken oder in der Pharmacie Verwendung finden.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 157 616) werden 22,7 Th. festes Kali in 128 Th. p-Kresol eingetragen und so lange erwärmt, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Lässt man die Lösung dann erkalten, so erstarrt dieselbe zu einem gelblichen Krystallkuchen, welcher die Doppelverbindung

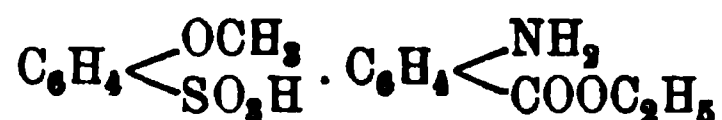


darstellt. Diese kann durch Waschen mit kalten Benzol gereinigt werden.

Zur Herstellung von o-Dioxyverbindungen mehrkerniger Kohlenwasserstoffe aus den entsprechenden o-Chinonen führt F. Knesch (D. R. P. Nr. 151 981) diese zunächst in Bisulfitverbindungen über und reducirt letztere mit Metallpulver, z. B. Eisen oder Zink, in wässeriger neutraler Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. — Etwa 5 k Phenanthrenchinon werden mit etwa 150 k saurem schwefligsaurem Natrium, das in der hinreichenden Menge Wasser gelöst ist, versetzt. Es bildet sich die in Wasser lösliche Bisulfitverbindung des Phenanthrenchinons. In die kalte, klare Flüssigkeit werden hierauf etwa 50 k Zinkstaub allmählich langsam unter gutem Rühren eingebracht, worauf sich nach einiger Zeit ein Niederschlag absetzt, der hauptsächlich aus dem Phenanthrendiol besteht. Zur Reinigung wird der Niederschlag nach dem Filtriren und Trockenpressen mit Essigsäure digerirt und filtrirt. Durch Zusatz von Wasser zu dem Filtrat erhält man einen flockigen weissen Niederschlag, die bei 146° schmelzende reine o-Dioxyverbindung des Phenanthrens. Durch die bekannte Acetylverbindung und den Benzoëssäureester ist der Nachweis des Vorhandenseins zweier Hydroxylgruppen führbar. Der bei 230 bis 231° schmelzende Benzoëssäureester soll zu pharmaceutischen Präparaten verwendet werden. — 2 Th. Chrysenchinon werden in der 50fachen Menge einer Natriumbisulfitlösung im Verhältniss 1:6 gelöst. Hierauf wird die Lösung mit 30 Th. Metallpulver, insbesondere Zinkstaub, versetzt. Nach längerem Stehen, Filtriren und Trockenpressen des erhaltenen Niederschlages, nachfolgendem Digeriren mit Essigsäure und Filtriren erhält man das o-Dioxychrysen ebenfalls in weissen Flocken. Die Verbindung schmilzt bei 152 bis 154° und gibt mit concentrirter Schwefelsäure eine grüne Färbung, während die Lösung des Chrysenchinons in concentrirter Schwefelsäure eine kornblumenblaue Farbe hat. Die bei 225 bis 228° schmelzende Diacetylverbindung und der bei 241 bis 242° schmelzende Dibenzoëssäureester sollen für pharmaceutische Präparate Anwendung finden. — Ebenso wird zur Darstellung des o-Dioxyretens aus Retenchinon letzteres mit einer Natriumbisulfitlösung in entsprechendem Verhältniss behandelt und hierauf mit Metallpulver versetzt. Das o-Dioxyreten liefert eine bei 170 bis 171° schmelzende

Diacetylverbindung, während der Diobenzoësäureester bei 231 bis 232° schmilzt.

Die Darstellung von Verbindungen aromatischer Amidocarbonsäureester mit Phenoläthersulfosäuren nach Pat. 147 790 (J. 1903, 101) wird von E. Ritsert (D. R. P. Nr. 149 345) dahin geändert, dass die Sulfosäuren der Phenoläther verwendet werden. — Wenn man das durch zweistündiges Erhitzen äquivalenter Mengen Anisol und Schwefelsäure auf dem Wasserbad erhaltene Sulfirungsgemisch mit dem gleichen Gewichte Wasser verdünnt und dann in die warme Lösung den vierten Theil ihres Gewichtes an p-Amidobenzoësäureäthylester einträgt, so geht zunächst alles in Lösung. Beim Erkalten scheiden sich glänzende Nadeln aus, die aus Alkohol umkrystallisirt bei 188° schmelzen. Dieselben sind in kaltem Wasser löslich, leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol. Eine halbprocentige wässrige Lösung wirkt stark anästhesirend. Die Analyse stimmt für



Löst man 242 g des in Alkohol schwer löslichen Kaliumsalzes der Guajakolsulfosäure in 600 cc warmem Wasser und andererseits in 400 cc Wasser unter Zufügung der äquivalenten Menge Salzsäure 165 g p-Amidobenzoësäureäthylester und giesst noch warm zusammen, so erstarrt das anfangs klare Gemisch beim Erkalten zu einem Brei nadelförmiger Krystalle vom Schmelzpunkt 170°. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhöht sich der Schmelzpunkt auf 175°. Die stark anästhesirende Substanz ist in kaltem Wasser löslich, leicht löslich in heissem Wasser oder in Alkohol.

Zur Darstellung wasserlöslicher, anästhesirend wirkender Verbindungen aromatischer Amidocarbonsäureester lässt Ritsert (D. R. P. Nr. 150 070) diese und die Sulfosäuren (Polysulfosäuren) des Benzols und seiner Homologen in freier Form oder in Form von Salzen aufeinander einwirken. — Trägt man 100 g p-Amidobenzoësäureäthylester ein in eine heisse Lösung von 110 g p-Toluolsulfosäure in 100 cc Wasser, so lösen sich dieselben klar auf. Beim Erkalten scheiden sich wasserhelle prismatische Krystalle aus, welche aus Alkohol umkrystallisirt bei 185 bis 187° schmelzen. — In 750 cc einer wässrigen Lösung von m-Benzoldisulfosäure, welche 169 g der freien Säure enthalten, werden 185 g p-Amidobenzoësäureäthylester unter Erwärmen gelöst. Wird dann nach dem Erkalten der ausgeschiedene Ueberschuss an Base abfiltrirt und das Filtrat nochmals erwärmt und auf etwa das halbe Volumen eingeeengt, so erhält man eine Krystallisation derber Prismen, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich sind und im Capillarrohr sich bei 235° zersetzen. Vereinigt man die concentrirten wässrigen Lösungen äquivalenter Mengen von m-benzoldisulfosaurem Baryum und von schwefelsaurem m-Amido-p-oxybenzoësäuremethylester, so ergibt das Filtrat vom

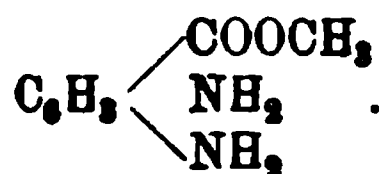
schwefelsauren Baryt beim Eindampfen Büschel feiner weisser Nadeln. Dieselben schmelzen bei 142° unter Zersetzung.

Darstellung von Alkylestern der 3.4-Diaminobenzoë-säure. Nach E. Ritsert und W. Epstein (D. R. P. Nr. 151 725) zeigten die als ungiftiger Cocaïnersatz eingeführten aromatischen Amino-carbonsäureester bisher alle den Uebelstand, dass die Basen selbst in Wasser kaum löslich sind, während ihre löslichen Salze stark sauer reagiren, was bei der Anwendung zur subcutanen Injection sich störend erweist. Durch die Einführung des Glykokollrestes wurde zwar die neutrale Reaction der Salze erreicht, aber nur unter gleichzeitiger wesentlicher Schwächung der anästhesirenden Wirkung. Es wurde nun gefunden, dass durch Einführung einer zweiten Aminogruppe in die Ester der Aminobenzoëssäure sowohl die Löslichkeit der Ester als auch ihre Basicität wesentlich gesteigert wird, während gleichzeitig die anästhesirende Wirkung erhalten bleibt. Der 3.4-Diaminobenzoëssäureäthylester z. B. löst sich in kaltem Wasser schon leicht, wenn demselben die $\frac{1}{2}$ Mol. entsprechende Salzsäure zugesetzt wird. Diese Lösung reagirt dann nur mehr sehr schwach sauer. Der entsprechende Methylester ist in kaltem Wasser ohne jeden Zusatz hinreichend löslich. Seine 1proc. Lösung bleibt bei 15° völlig klar und ist bei neutraler Reaction ein gutes anästhesirendes Mittel. — 165 g p-Aminobenzoëssäureäthylester werden mit 500 g Eisessig und 20 g wasserfreiem Natriumacetat 4 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Nach Abdestilliren von etwa $\frac{2}{3}$ des Eisessigs wird in Wasser gegossen. Die abgeschiedene Acetylverbindung lässt sich durch Krystallisation aus Benzol, in welchem sie in der Wärme ausserordentlich leicht löslich ist, von Spuren unangegriffener Base befreien und zeigt danach den Schmelzpunkt 110° . Zur Nitrirung trägt man 100 g der Acetylverbindung unter Eiskühlung in etwa 250 cc Salpetersäure vom spec. Gew. 1,52 ein. Die durch Verdünnen mit Eis ausgeschiedene Nitroverbindung schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 96 bis 97° . — Erhitzt man die alkoholische Lösung der Substanz unter Zusatz von alkoholischer Salzsäure, so entsteht sofort der 3-Nitro-4-Aminobenzoëssäureäthylester vom Schmelzpunkt 136° . Durch Zinnchlorür und alkoholische Salzsäure wird der Nitroester glatt reducirt. Der entstehende 3.4-Diaminobenzoëssäureäthylester ist leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heissem Wasser, Aether und Benzol. Durch Umlösen aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt, stellt er weisse, sehr feine zu Büscheln vereinigte Nadelchen dar, welche bei 112 bis 113° schmelzen. Die Analyse entsprach



gruppe für die Nitrirung die Formylgruppe verwendet werden, indem man den p-Aminobenzoëssäureester zunächst mit concentrirter Ameisensäure und ameisensaurem Natron erwärmt. — Die p-Aminobenzoëssäure lässt sich acetyliren, indem man das scharf getrocknete Natronsalz oder

eine entsprechende Menge freie Säure und Natriumacetat mit etwa dem dreifachen Gewicht Eisessig 10 Stunden erhitzt. Man erhält so in sehr guter Ausbeute die p-Acetamidobenzoësäure. Durch Nitrierung mit concentrirter Salpetersäure gelangt man weiter leicht zur 3-Nitro-4-Acetamidobenzoësäure. Werden 30 g dieser Säure etwa mit 300 cc Aethylalkohol und 10 g Schwefelsäure 10 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, so erfolgt Esterificirung unter gleichzeitiger Eliminirung der Acetylgruppe, und man erhält die gleiche m-Nitroverbindung des p-Aminobenzoësäureesters, die wie im 1. Beispiel beschrieben, durch Nitrierung des Esters entsteht. — Wenn man die Nitroacetamidbenzoësäure mit concentrirter Salzsäure erwärmt, so erhält man die 3-Nitro-4-Aminobenzoësäure vom Schmelzpunkt 284°. Um zur Diaminosäure zu gelangen, ist es nicht nöthig, die Nitroaminosäure zu isoliren, sondern man trägt das Zinn für die Reduction direct in die durch vorheriges Erwärmen entacetylrte salzsaure Lösung der Acetylverbindung ein. Die 3.4-Diaminobenzoësäure wird durch Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure leicht esterificirt. Wenn man z. B. 20 g derselben mit 300 cc mit Salzsäure gesättigten Methylalkohols 7 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, so erhält man den 3.4-Diaminobenzoësauremethylester. Derselbe hat nahezu den gleichen Schmelzpunkt wie der Aethylester, 108 bis 109°, löst sich aber in kaltem Wasser weit leichter als dieser. Er krystallisirt aus Wasser in Büscheln weisser Nadeln. Die Analyse stimmt für



Zur Darstellung einer Verbindung von Butylchloralhydrat mit 4-Dimethylamido-1-phenyl-2.3-dimethyl-5-pyrazolon bringen die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 150 799) die beiden Stoffe für sich oder in Lösung unter Erwärmung zusammen. 193,5 g Butylchloralhydrat werden mit 231 g 4-Dimethylamido-1-phenyl-2.3-dimethyl-5-pyrazolon auf dem Wasserbad unter gelindem Erwärmen geschmolzen. Beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem krystallinischen Kuchen, der aus Benzol umgelöst wird. — 193,5 g Butylchloralhydrat werden in etwa 1 l 70° warmen Wassers gelöst und zu einer gleich warmen Lösung von 231 g 4-Dimethylamido-1-phenyl-2.3-dimethyl-5-pyrazolon in 2 l Wasser gegeben. Die Flüssigkeit trübt sich milchig, worauf sehr bald Krystallabscheidung erfolgt. Nach dem Erkalten wird der Krystallbrei abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet. — 193,5 g Butylchloralhydrat und 231 g 4-Dimethylamido-1-phenyl-2.3-dimethyl-5-pyrazolon werden mit 400 g Benzol bis zur Lösung erwärmt und dann abgekühlt. Man nutsch ab, wäscht mit Benzol oder Ligroïn nach und trocknet im Vacuum. — Die nach den angeführten Beispielen gewonnene Substanz stellt ein weisses Pulver mit gelblichem Stich vor, welches den Schmelzpunkt 85 bis 86° besitzt. Es ist verhältnissmässig schwer löslich in kaltem Wasser, Benzol und Ligroïn,

leichter löslich in Alkohol und Aether. — Durch klinische Untersuchungen wurde festgestellt, dass sich das neue Präparat durch therapeutische Eigenschaften auszeichnet, die den beiden Bestandtheilen für sich nicht zukommen, und es ist hauptsächlich als schmerzstillendes, auf die Nerven des Gehirns beruhigend wirkendes Mittel werthvoll. Mit mechanischen Mischungen von Butylchloralhydrat und 4-Dimethylamido-1-phenyl-2.3-dimethyl-5-pyrazolon lassen sich keinesfalls die gleichen Erfolge erzielen wie mit der nach dem vorliegenden Verfahren dargestellten chemischen Verbindung, sondern es zeigen sich bei dieser Art der Anwendung immer die unangenehmen Nebenwirkungen des Butylchloralhydrats, wie z. B. Schwindelgefühl u. s. w.

Zur Darstellung von Alkylaminoacetobrenzcatechin lassen dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 152814) Chloracetobrenzcatechin mit aliphatischen primären Alkylaminen zusammenstehen oder erwärmen. 1 Th. fein gepulvertes Chloracetobrenzcatechin, dargestellt durch Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Brenzcatechin, wird in gleichviel Alkohol suspendirt und allmählich 1 Th. 60proc. wässrige Monomethylaminlösung zugegeben. Unter Erwärmung bildet sich zunächst, ohne dass Lösung eintritt, das Methylaminsalz des gechlorten Dioxiketons. Nach einiger Zeit, schneller bei gelindem Erwärmen, tritt nochmals Reaction ein und das Salz geht in das Methylaminoacetobrenzcatechin über, welches sich als krystallinischer Niederschlag ausscheidet. Zur Vollendung der Umsetzung lässt man einige Zeit stehen, filtrirt dann das ausgeschiedene Product ab und wäscht mit kaltem Alkohol nach. Zur Reinigung kann man die Verbindung in verdünnter Salzsäure lösen und durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak zuerst eine geringe Menge von Verunreinigung ausscheiden; weiterer Zusatz von Ammoniak fällt dann das Methylaminoketon als hellgelbes Krystallmehl. Die neue Base färbt sich beim Erhitzen auf 200° dunkel und zersetzt sich bei etwa 230°. Das salzsaure Salz krystallisirt aus Alkohol in farblosen Blättchen oder Prismen, die sich bei 240° zersetzen. Es ist in Wasser leicht löslich mit fast neutraler Reaction und gibt mit Eisenchlorid die auch für Brenzcatechin charakteristische smaragdgrüne Färbung. Auf Zusatz von Ammoniak oder einem anderen Alkali zur wässrigen Lösung des Chlorhydrats fällt das freie Methylaminoacetobrenzcatechin als weisses Krystallmehl aus, das in Wasser, Alkohol und Aether sehr schwer löslich ist. — 1 Th. gepulvertes Chloracetobrenzcatechin wird mit Alkohol benetzt und mit 2 Th. wässriger Aethylaminlösung (etwa 40proc.) verrührt, bis alles gelöst ist. Nach $\frac{1}{2}$ bis 1stündiger Einwirkung wird das Aethylamin und der Alkohol im Vacuum abdestillirt und der Rückstand in der nöthigen Menge verdünnter Salzsäure gelöst. Die filtrirte Lösung wird zur Krystallisation eingedampft; es scheiden sich Krystalle des Chlorhydrats der neuen Base aus. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhält man das salzsaure Aethylaminoacetobrenzcatechin sodann in feinen Nadelchen, die sich bei 260° zersetzen. Das Salz ist in Wasser leicht, in

kaltem Alkohol schwer löslich. Die wässrige Lösung gibt mit Eisenchlorid die Brenzcatechinreaction. Versetzt man die wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit Ammoniak, so fällt die Base beim Umrühren als feines Krystallmehl aus; bei langsamer Fällung erhält man mikroskopische wohlausgebildete Krystalle. — 1 Th. gepulvertes Chloracetobrenzcatechin wird mit gleichviel Alkohol gemischt und mit 1 Th. Aethanolamin gut verrührt. Zunächst bildet sich das Aethanolaminsalz des Chloracetobrenzcatechins; dann tritt unter Erwärmung, die zweckmässig durch Abkühlen gemässigt wird, Lösung ein. Nach 1stündiger Einwirkung wird mit alkoholischer Salzsäure neutralisirt und eingedampft. Beim Erkalten krystallisirt das salzsaure Aethanolamino-o-dioxyacetophenon aus. Zur Trennung vom salzsauren Aethanolamin werden die Krystalle abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Das Chlorhydrat des Aethanolaminoacetobrenzcatechins wird aus heissem Alkohol umkrystallisirt und so in Blättchen vom Schmelzpunkt 197° erhalten. Es ist leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. Seine wässrige Lösung wird durch Ammoniak nicht gefällt; sie gibt aber mit Eisenchlorid die bekannte Grünfärbung. — Die neuen Ketobasen können pharmaceutischen Zwecken dienen, da sie eine blutdrucksteigernde Wirkung besitzen und da sie durch Reduction in Alkoholbasen übergehen, denen ebenfalls solche Wirkung zukommt.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 155 632) wird gepulvertes Chloracetobrenzcatechin mit der drei- bis vierfachen Menge conc. wässrigen Ammoniaks (37proc.) übergossen. Zunächst bildet sich das schwer lösliche Ammoniaksalz. Beim Stehen und Umschütteln erfolgt dann unter Selbsterwärmung, der man durch Kühlung entgegenwirkt, weitere Umsetzung. Nach einigen Stunden destillirt man das Ammoniak im Vacuum ab, nimmt den Rückstand in verdünnter Salzsäure auf, um von unverändertem Keton zu trennen, und fällt sodann aus der Lösung das Aminoacetobrenzcatechin durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak. Das aus der Base durch Neutralisation mit Salzsäure und Krystallisation aus Alkohol erhaltliche Chlorhydrat bildet farblose Blättchen, die sich bei etwa 260° zersetzen. Es ist in Wasser leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich. Die freie Base bildet ein feines Krystallmehl, sie ist in Wasser, Alkohol und Aether schwer löslich. — Das Aminoacetobrenzcatechin kann Verwendung für pharmaceutische Zwecke finden, da es eine blutdrucksteigernde Wirkung besitzt.

Zur Darstellung von Aminoalkoholen der Zusammensetzung

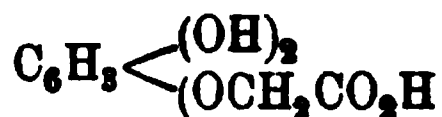


worin X ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest bedeutet, reduciren die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 157 300) die aus Chloracetobrenzcatechin durch Umsetzung mit aliphatischen Aminen oder Ammoniak erhaltlichen Ketonbasen. Diese Reductionsproducte sind praktisch wichtig, da sie eine blutdrucksteigernde Wirkung zeigen, und zwar ist diese bedeutend grösser als diejenige der

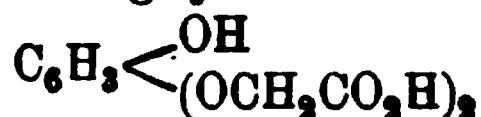
als Ausgangsproducte dienenden Aminoketone. — 1 Th. Methylaminoacetobrenzcatechin wird in 30 Th. heissem Wasser unter Zugabe der berechneten Menge Schwefelsäure gelöst; beim Erkalten der Lösung krySTALLISIRT das schwerlösliche Sulfat der Base. Diese Lösung erwärmt man auf dem Wasserbad, gibt 1 Th. Aluminiumspäne und 1 Th. 1proc. Mercurisulfatlösung hinzu und rührt 3 bis 4 Stunden; durch vorsichtigen Zusatz der erforderlichen Menge verdünnter Schwefelsäure bringt man währenddem sich abscheidende Base wieder in Lösung. — Um das Reductionsproduct in fester Form zu erhalten, kann man die filtrirte Lösung, nachdem durch genaues Neutralisiren mit Barytwasser überschüssige Schwefelsäure und gelöstes Aluminium gefällt ist, im Vacuum eindampfen. Man gewinnt so das Sulfat des Methylaminoalkohols als amorphe Masse; es ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Die wässrige Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid grün; Alkalien fällen aus ihr die Base als amorphen Niederschlag, der schwer in Wasser oder Alkohol löslich ist. — 1 g Aethylaminoacetobrenzcatechin wird in 50 cc 5proc. Schwefelsäure gelöst und unter Anwendung eines Diaphragmas und mit Bleielektroden von 10×10 cm bei 2,5 Volt und 0,25 Amp. bei 18° unter Rühren 4 Stunden reducirt. — Aus der Reductionslösung kann man die überschüssige Schwefelsäure durch Neutralisation mit Baryumcarbonat oder Barytwasser fällen und dann durch Eindampfen des neutralen Filtrats im Vacuum das Sulfat des Aethylaminoalkohols in fester Form gewinnen. Es gleicht in Eigenschaften und Verhalten vollkommen dem Sulfat des beschriebenen Methylaminoalkohols. — 3 Th. Aminoacetobrenzcatechin werden in 20 Th. Normalnatronlauge gelöst, 40 Th. 5proc. Natriumamalgam zugegeben und unter Kühlung mit Eis geschüttelt, bis das Amalgam, nach etwa 1 Stunde, zerflossen ist. Um die Einwirkung des Luftsauerstoffs auf die alkalische Lösung zu verhindern, wird während der Reduction Wasserstoff durch den Apparat geleitet. Nach Verbrauch des Amalgams wird die Lösung mit Salzsäure neutralisirt und die filtrirte Lösung im Vacuum verdampft. Das Reductionsproduct wird sodann in Form seines Hydrochlorids durch absoluten Alkohol vom Chlornatrium getrennt; durch Verdampfen der alkoholischen Lösung gewinnt man das Hydrochlorid als hygroskopisches, in Wasser sehr leicht lösliches Product. Die Lösung gibt dieselben Reactionen, die schon für die vorerwähnten Verbindungen angegeben wurden. — Das Dimethylaminoacetobrenzcatechinchlorhydrat wird in 5proc. Schwefelsäure gelöst und elektrolytisch reducirt. Durch Zugabe von Baryumcarbonat wird sodann neutralisirt und die vom Baryumsulfat getrennte Lösung durch Eindampfen im Vacuum concentrirt. Die Lösung zeigt die grüne Färbung durch Eisenchlorid; durch Alkalien wird aus der Lösung die Base als amorpher Niederschlag gefällt; sie ist in Wasser und Alkohol schwer, in Säure und freien Alkalien sowie Ammoniak leicht löslich.

Zur Herstellung der Glykolsäuren des Pyrogallols sowie seiner Alkyläther, behandelt die Actiengesellschaft für

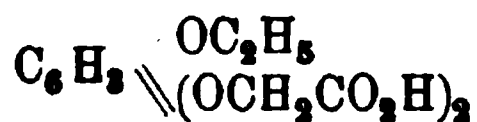
Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 155 568) diese Substanzen bei Gegenwart von Alkalien mit Monochloressigsäure. Für Pyrogallolmonoglykolsäure



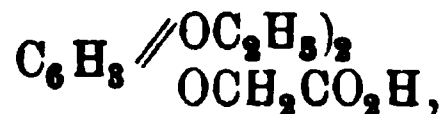
werden moleculare Gewichtsmengen Pyrogallol und Monochloressigsäure unter Zusatz der 2 Mol. Aetznatron entsprechenden Menge Natronlauge etwa 3 Stunden erhitzt, und zwar entweder am Rückflusskühler oder im offenen Gefäss unter Ersatz des verdampfenden Wassers. Die erhaltene Lösung wird abgekühlt und mittels Salzsäure angesäuert; die nach längerem Stehen auskrystallisirende Monoglykolsäure wird abfiltrirt und kann zur weiteren Reinigung nochmals aus Wasser umkrystallisirt werden. Die Säure ist in kaltem Wasser, Aether und Benzol schwer löslich, leicht löslich in heissem Wasser sowie in Alkohol; die alkalische Lösung färbt sich an der Luft braun. Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 153 bis 154°. — Für Pyrogalloldiglykolsäure:



verfährt man wie vorhin, nur mit dem Unterschiede, dass man auf 1 Mol. Pyrogallol die 2 Mol. Monochloressigsäure und 4 Mol. Aetznatron entsprechende Menge dieser Substanz anwendet. Die erhaltene Diglykolsäure zeigt im Allgemeinen die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie die Monoglykolsäuren, unterscheidet sich von denselben jedoch dadurch, dass ihre alkalische Lösung an der Luft unverändert bleibt. — Diglykolsäure des Pyrogallolmonoäthyläthers:



wird aus Pyrogallolmonoäthyläther und Monochloressigsäure in analoger Weise dargestellt, wie dies im vorigen Beispiel angegeben ist. Die entstandene Säure ist in Wasser sehr schwer löslich, dagegen leicht löslich in Aether und Alkohol; sie lässt sich am Besten aus Benzol umkrystallisiren, in welchem sie in der Hitze leicht, in der Kälte sehr schwer löslich ist; ihr Schmelzpunkt liegt bei 108 bis 109°. — Die Monoglykolsäure des Pyrogalloldiäthyläthers:



durch Wechselwirkung von Pyrogalloldiäthyläther und Monochloressigsäure entsprechend der im 1. Beispiel gegebenen Vorschrift entstandene Säure, ist in Wasser schwer löslich, in Alkohol, heissem Benzol und Aether leicht löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 82 bis 83°. — In ähnlicher Weise wie die Glykolsäuren der Pyrogalloläthyläther werden die entsprechenden Glykolsäuren dargestellt, welche sich von dem Mono- bez. Dimethyläther des Pyrogallols ableiten. — Die Herstellung der Glykolsäuren des Pyrogallols und seiner Aether kann fernerhin anstatt in wässriger Lösung auch in alkoholischer Lösung ausgeführt werden. —

Man kann schliesslich bei der Herstellung der Glykolsäuren des Mono- und Diäthyläthers des Pyrogallols auch von einem Gemisch der beiden letztgenannten Substanzen ausgehen, dasselbe mit Monochloressigsäure in der beschriebenen Weise behandeln und das erhaltene Gemenge der Glykolsäuren des Mono- bez. Dialkyläthers durch fractionirte Krystallisation trennen. — Die nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren hergestellten Substanzen sollen in der Photographie, bei der Herstellung von Farbstoffen, sowie besonders als Arzneimittel Verwendung finden. — Der technische Erfolg, welcher speciell auf letzterem Gebiet durch das vorliegende Verfahren erzielt wird, ist insofern erheblich, als durch das Verfahren eine weitgehende Entgiftung des Pyrogallols erreicht wird. Die Frage der Entgiftung des Pyrogallols in einer solchen Weise, dass die Heilwirkung dieser Substanz, ganz besonders die gegen Hautleiden, wie Psoriasis, erhalten bleibt, ist eine ausserordentlich wichtige.

Zur Darstellung von Methylenhippursäure lässt die Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) (D. R. P. Nr. 148 669) gewöhnlichen oder polymeren Formaldehyd auf Hippursäure einwirken. 100 g Hippursäure werden mit 75 g Paraformaldehyd und 500 g concentrirter Schwefelsäure bis zur Lösung geschüttelt und 4 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Man giesst dann die Mischung auf Eis und filtrirt die ausgeschiedene Verbindung ab. Alsdann verreibt man sie mit einer kalten Lösung von viel überschüssigem Natriumacetat und filtrirt nach halbstündigem Stehen. Die Hippursäure löst sich dabei, während das Reactionsproduct ungelöst zurückbleibt. Das Product soll therapeutisch verwendet werden.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 153 860) lässt man zur Darstellung von Methylen-m-nitrohippursäure den gewöhnlichen oder polymeren Formaldehyd nicht auf Hippursäure, sondern auf m-Nitrohippursäure einwirken. 1000 g m-Nitrohippursäure werden mit 750 g Paraformaldehyd und 5000 g concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, bis Lösung eingetreten ist. Nach 4tägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wird die Mischung auf Eis gegossen und der entstandene Niederschlag abfiltrirt. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol wird das Reactionsproduct weiter gereinigt. — Die Methylen-m-nitrohippursäure stellt ein gelblich weisses Pulver vom Schmelzpunkt 165° dar. Sie ist unlöslich in Wasser, Aether und Petroläther, löslich in heissem Alkohol, Benzol, Chloroform und Essigäther.

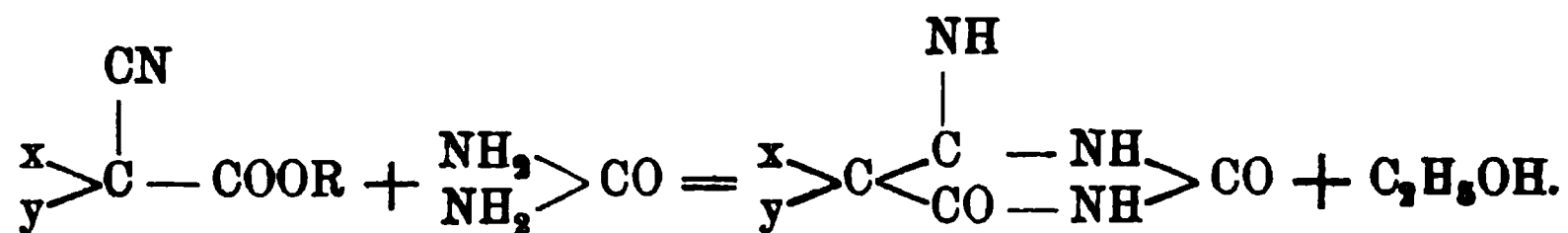
Zur Darstellung von Acidylderivaten der Rufigallussäurealkyläther lässt dieselbe Chem. Fabrik Schering (D. R. P. Nr. 151 724) Acidylirungsmittel auf Rufigallussäurealkyläther einwirken. Es wurde gefunden, dass diese Verbindungen gute purgierende Wirkungen ausüben und dabei noch die angenehme Eigenschaft haben, im Gegensatz z. B. zum Anthrapurpurindiacetat (Purgatin) die Fäces und den Urin nicht zu färben. — Besonders geeignet haben sich die Acetylderivate der Rufigallussäurealkyläther erwiesen. — Zur Dar-

stellung von Acetylrufigallussäuretetramethyläther werden 5 k Rufigallussäuretetramethyläther (dargestellt nach den Angaben von Klobukowsky, Ber. deutsch. 10, 880, oder mittels methylschwefelsauren Kalis) mit 20 k Essigsäureanhydrid und 1,25 k geschmolzenem Natriumacetat $\frac{3}{4}$ Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten auf 60 bis 80° giesst man die Masse in 18 k Wasser und lässt 1 bis 2 Tage absitzen. Aus der essigsäuren Lösung scheidet sich alsdann der Diacetylrufigallussäuretetramethyläther in fester Form ab, der aus Alkohol oder Benzol oder starker Essigsäure umkrystallisirt wird. Die Verbindung ist gelb, schmilzt unscharf bei etwa 180 bis 190°, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. — In analoger Weise werden die Acetylderivate der Rufigallussäureäthyläther dargestellt. Der Diacetylrufigallussäuretetraäthyläther scheidet sich aus der essigsäuren Lösung als gelbe krystallinische Substanz vom Schmelzpunkt 230 bis 235° aus. Er lässt sich aus Chloroform und Alkohol umkrystallisiren. — Analog gelangt man zu anderen Acidylderivaten der Rufigallussäurealkyläther. Der Monobenzoylrufigallussäuretetramethyläther wird beispielsweise wie folgt dargestellt: 1 k Rufigallussäuretetramethyläther wird in 23 k 10proc. Natronlauge gelöst. Hierauf trägt man unter gutem Durchschütteln 0,8 k Benzoylchlorid in kleinen Posten ein, bis sich das Reactionsproduct als sandiges Pulver abscheidet. Dieses wird mit verdünntem Alkali und Wasser gewaschen und, falls es hierbei schmierig wird, mit Alkohol angerührt, wobei es zu einem hellbraunen Pulver zerfällt. In Chloroform ist die Verbindung sehr leicht, in Benzol ziemlich leicht löslich, sehr schwer löslich in Aether und Alkohol. Zur völligen Reinigung löst man in Chloroform und fällt mit Alkohol aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 190 bis 205°.

Die Darstellung von Cyandiacylharnstoffen aus Dialkylcyanessigestern und Harnstoff oder Harnstoffderivaten geschieht nach E. Merck (D. R. P. Nr. 156 383) durch Einwirkung von Metallalkoholaten bei gewöhnlicher Temperatur. — In eine kalte alkoholische Lösung von 23 Th. Natrium und 60 Th. Harnstoff trägt man 169 Th. Cyandiäthyllessigester ein und lässt das Gemisch 12 bis 24 Stunden stehen. Hierauf fügt man 60 Th. Eisessig oder die entsprechende Menge einer anderen Säure hinzu und verdunstet dann den Alkohol. Wird der Rückstand mit Wasser übergossen, so bleibt der Cyandiäthylacetylharnstoff ungelöst. Derselbe lässt sich durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht reinigen. Er ist löslich in Alkohol, Aether und Essigäther und schmilzt bei 118°. — Eine alkoholische Lösung von 23 Th. Natrium, 76 Th. Thioharnstoff und 169 Th. Diäthylcyanessigester wird ebenso wie im 1. Beispiel behandelt. Es entsteht eine gelblich gefärbte Masse, die in siedendem Alkohol löslich ist und daraus in feinen Nadeln krystallisirt. Von dem isomeren Iminodiäthylmalonylthioharnstoff unterscheidet sich der Diäthylcyanacetylthioharnstoff dadurch, dass er in Salzsäure unlöslich ist. Er

schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 261° unter Zersetzung und Braunfärbung. — In genau derselben Weise lässt sich aus Natriumäthylat, Diäthylcyanessigester und Guanidin das Cyandiäthylacetylguanidin darstellen. Dieses ist in Wasser leichter löslich als das isomere Iminodiäthylmalonylguanidin. — Cyandipropylacetylharnstoff bildet sich, wenn man eine alkoholische Lösung äquimolekularer Mengen Natriumäthylat, Harnstoff und Cyandipropylessigester vom Siedepunkte 241 bis 242° mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehen lässt. Der Cyandipropylacetylharnstoff löst sich in siedendem Alkohol oder Essigäther und krystallisirt daraus beim Erkalten in farblosen, gut ausgebildeten Prismen, die bei 101° schmelzen. — Cyandiäthylacetylphenylharnstoff wird ebenso wie die vorhergehenden dargestellt aus Cyandiäthylessigester, Monophenylharnstoff und Natriumäthylat. Er löst sich in siedendem Alkohol und Essigäther und bildet, daraus wieder abgeschieden, lange, flache Prismen, die bei 156° schmelzen. Der ihm isomere Iminodiäthylmalonylphenylharnstoff schmilzt bei 222° . — Die Cyandialkylacetylharnstoffe sollen durch Condensation in Iminodiakylbarbitursäuren übergeführt werden, aus denen durch Ammoniak abspaltende Mittel leicht die Dialkylbarbitursäuren erhältlich sind, welche als Hynotica in der Medicin Anwendung finden.

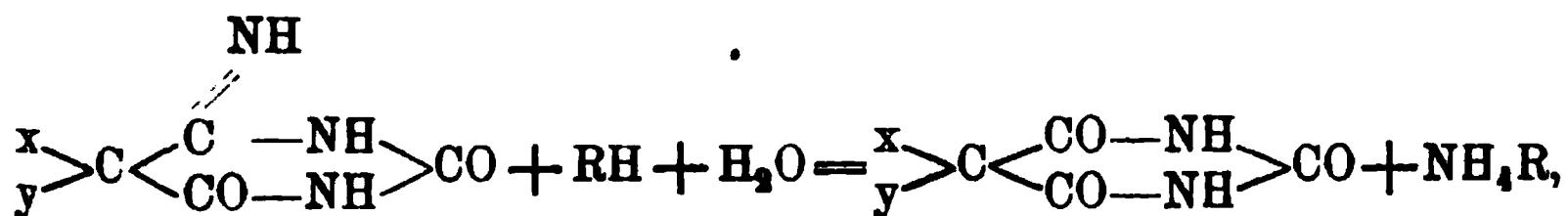
Dialkyliminobarbitursäuren können nach E. Merck (D. R. P. Nr. 156 384) leicht aus Dialkylcyanessigestern und Harnstoff durch Einwirkung von Metallalkoholaten hergestellt werden:



Diese Iminobarbitursäuren haben die Eigenschaft, sich leicht durch Ammoniak abspaltende Mittel in die entsprechenden Barbitursäuren verwandeln zu lassen. Sie bilden daher ein wichtiges Zwischenglied in dem Verfahren zur Darstellung der therapeutisch so wichtigen Dialkylbarbitursäuren aus Dialkylcyanessigsäureestern und Harnstoff. Sie sollen daher auch zur Herstellung jener Verbindungen auf diesem neuen Wege Verwendung finden. — Zur Herstellung der Diäthyliminobarbitursäure werden 23 oder besser 46 Th. Natrium in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst; nach dem Abkühlen werden 169 Th. Diäthylcyanessigsäureäthylester und 60 bis 70 Th. gepulverter Harnstoff hinzugefügt und das Gemisch im Wasserbade erhitzt. Nach 2 bis 3 Stunden verdunstet man den Alkohol und neutralisirt den Rückstand mit der auf die angewendete Menge Natrium berechneten Menge verdünnter Essigsäure bez. auch Salzsäure oder Schwefelsäure. Die hierbei ausgeschiedene Substanz wird nun mit verdünnter Salzsäure in der Kälte digerirt und dadurch in Lösung gebracht und hierauf durch Ammoniak wieder gefällt. Durch Schütteln mit

Aether oder Essigäther und Umkrystallisiren aus heissem Wasser kann das Präparat leicht gereinigt werden. — Der Iminodiäthylmalonylharnstoff löst sich in 136 Th. Wasser von 20° und 23,5 Th. Wasser von 100°; er schmilzt bei 195° unter Zersetzung. — Für Dipropyliminobarbitursäure werden 197 Th. des zwischen 235 bis 239° siedenden Dipropylcyanessigsäureäthylesters und 60 bis 70 Th. Harnstoff in die alkoholische Lösung von 23 oder besser 46 Th. Natrium eingetragen und das Gemisch auf dem Wasserbade erhitzt. Nach etwa 2 Stunden verdunstet man den Alkohol und neutralisirt mit der auf das Natrium berechneten Menge verdünnter Säure und bringt hierdurch das Hauptproduct zur Ausscheidung. Löst man dieses in verdünnter Salzsäure in der Kälte auf und fällt dann wieder mit Ammoniak, so ist das Präparat genügend rein. Es schmilzt unter Zersetzung bei 305°. — Die Dibenzyliminobarbitursäure wird ebenso wie die vorhergehende Substanz dargestellt. Man gebraucht auf 23 oder besser 46 Th. Natrium und 70 Th. Harnstoff 293 Th. Dibenzylcyanessigester. Die Dibenzyliminobarbitursäure ist in heissem Wasser sehr wenig löslich; sie kann aus siedendem Alkohol umkrystallisirt werden. — Der zwischen 226 bis 229° siedende Aethylpropylcyanessigester gibt mit Harnstoff unter der condensirenden Wirkung von Natriumäthylat die Natriumverbindung der Aethylpropyliminobarbitursäure. Nach dem Verdunsten des Alkohols scheidet sich auf Zusatz von Essigsäure die freie Säure ab. Diese lässt sich durch Lösen in kalter verdünnter Salzsäure und Fällung mit Ammoniak leicht reinigen. Sie schmilzt bei 302° und liefert durch Erhitzen mit Säuren die bei 145° schmelzende Aethylpropylbarbitursäure.

Zur Darstellung der Barbitursäure und ihrer Homologen erhitzt E. Merck (D. R. P. Nr. 156385) Iminobarbitursäure (2, 6-Dioxy-4-aminopyrimidin) oder deren Derivate mit wässerigen Säuren:



wobei x und y entweder Wasserstoff, gleiche oder verschiedene Radicale bedeuten. — Wird Iminobarbitursäure in der fünffachen Menge heisser, etwa im Verhältnisse von 1:3 verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure erhitzt, so fällt beim Erkalten die Barbitursäure in den charakteristischen Krystallen aus. — Wird die bei 295° schmelzende Iminodiäthylbarbitursäure mit Salzsäure (1:3) einige Minuten zum Sieden erhitzt, dann zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Wasser gewaschen, so hinterbleibt die Diäthylbarbitursäure, die durch den bei 191° liegenden Schmelzpunkt und durch die Analyse als solche erkannt wurde. — Die bei 305° schmelzende Dipropyliminobarbitursäure wird in der fünffachen Menge warmer Salpetersäure

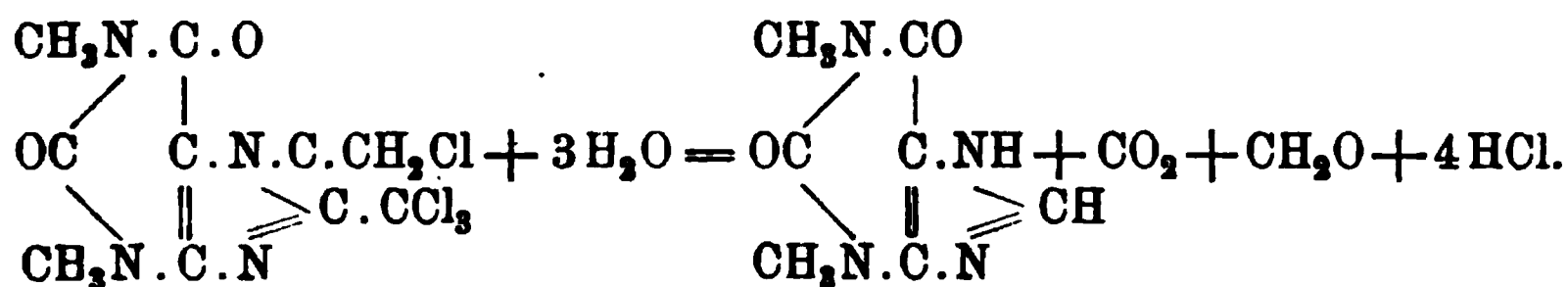
von 1,2 spec. Gew. gelöst und die Lösung einige Zeit zum Kochen erhitzt. Es scheiden sich aus concentrirter Lösung schon in der Hitze Krystalle aus, die beim Erkalten sich noch bedeutend vermehren. Diese schmelzen bei 146° und ergeben bei der Analyse die der Formel der Dipropylbarbitursäure entsprechenden Zahlen. — Genau in derselben Weise entsteht aus der bei 295° schmelzenden Dibenzyliminobarbitursäure die Dibenzylbarbitursäure. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 222°. — Die bei 300° schmelzende Propyliminobarbitursäure löst sich in heisser verdünnter Salzsäure und liefert nach kurzem Erwärmen die in sechsseitigen Prismen krystallisirende Propylbarbitursäure vom Schmelzpunkt 207°. — Aus der bei 302° schmelzenden Aethylpropyliminobarbitursäure entsteht beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren die Aethylpropylbarbitursäure. Sie bildet lange, farblose, glänzende Nadeln, welche bei 145° schmelzen.

Die Darstellung eines ungiftigen Saponins aus Rinde, Blättern, Zweigen und Wurzeln von *Bulnesia Sarmienti* und *Guajacum officinale* durch Fällen, fällt nach E. Merck (D. R. P. Nr. 156 954) aus dem wässerigen Auszuge der erwähnten Pflanzentheile zunächst mit Bleiacetat das saure Saponin aus, versetzt das Filtrat mit basischem Bleiacetat und zerlegt den so erhältlichen Niederschlag mit Schwefelwasserstoff. — Die Rinde wird zunächst zu grobem Pulver zerkleinert und dann so oft mit Benzol ausgezogen, bis dies nicht mehr gefärbt wird und beim Verdunsten kein Harz mehr zurücklässt. Die beiden Saponin-substanzen bleiben hierbei ungelöst. Das Pulver wird dann wieder gut getrocknet und sechsmal mit mindestens der zehnfachen Menge Wasser auf freiem Feuer im Kessel ausgekocht. Die Lösungen werden noch heiss kolirt und filtrirt und hierauf mit Essigsäure genau neutralisirt. Die neutrale Flüssigkeit versetzt man mit neutralem Bleiacetat im Ueberschusse, wobei das saure Saponin ausgefällt und entfernt wird. Den Niederschlag filtrirt man ab und wäscht ihn mit Bleizucker aus, bis das Waschwasser mit Bleiessig keinen Niederschlag mehr gibt. Das Filtrat sammt Waschwässern versetzt man mit Bleiessig im Ueberschuss. Hierbei geht das neutrale Saponin in den Niederschlag über. Dieser wird gesammelt, mit Bleiessig gewaschen, dann in destillirtem Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Dabei geht das Saponin wieder in die wässrige Lösung über. Diese wird im Vacuum eingedampft, der Trockenrückstand unter Erwärmen in möglichst wasserfreiem Alkohol gelöst und die event. filtrirte Lösung mit Aether gefällt. Man erhält das neutrale Saponin so als ein lockeres gelbliches Pulver. — Bei Verarbeitung von 1 k Rinde erhält man ungefähr 3 g neutrales Saponin.

Zur Gewinnung von Saponin aus Rosskastanien werden nach L. Weil (D. R. P. Nr. 144 760) die geschälten Samen zuerst mit Benzin oder Petroläther extrahirt, um das vorhandene fette Oel zu entfernen. Aus den entfetteten Samen wird dann das Saponin dadurch

gewonnen, dass man mit heissem Weingeist extrahirt, die beim Abkühlen des filtrirten Extracts entstehenden Niederschläge in heissem Weingeist auflöst und diese Lösung nach entsprechender Behandlung mit frisch-gefälltem Bleihydroxyd mit Aether fällt. Die Entfettung der Samen ist erforderlich, weil sonst kleine Mengen von Oelbestandtheilen dem erhaltenen Saponin fest anhaften, und weil auch in Folge des Vorhandenseins freier Fettsäure bei der später erfolgenden Reinigung mittels Bleihydroxyd unerwünschte fettsaure Bleiverbindungen entstehen würden, die das Saponin in allen seinen Lösungen begleiten.

Zur Darstellung von Xanthinderivaten spalten Boehringer & Söhne (D. R. P. Nr. 151 133) die gemäss Pat. 146 714 und 146 715 (J. 1903, 96) erhältlichen 8-Trichlormethylxanthine hydrolytisch. — 1 Th. 8-Trichlormethyltheobromin wird in 130 Th. Wasser heiss gelöst und die Lösung einige Zeit unter Rückfluss gekocht, wobei Kohlensäure entweicht. Nach beendeter Reaction wird die Flüssigkeit etwas eingeeengt; nach dem Erkalten krystallisirt Theobromin aus, das nach einmaligem Umlösen aus Wasser völlig rein erhalten wird. — Kocht man das gemäss Pat. 146 715 erhältliche 8-Trichlormethyl-7-chlormethyl-1, 3-dimethylxanthin (Tetrachlor-8-methylcaffein) mit Wasser, so wird auch die CH_2Cl -Gruppe abgespalten. Es finden also zwei Vorgänge nebeneinander statt, wie nachstehende Gleichung veranschaulicht:



Man erhält also aus dem 8-Trichlormethyl-7-chlormethyltheophyllin das Theophyllin. — 100 g der erwähnten Tetrachlorverbindung werden z. B. mit 1 l Wasser längere Zeit gekocht. Es tritt alsbald intensiver Formaldehydgeruch auf, und während Kohlensäure entweicht, geht die Substanz allmählich in Lösung. Die Lösung wird noch so lange erhitzt, bis der Formaldehyd möglichst entfernt ist, und schliesslich eingeeengt. Stumpft man nun die entstandene Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction ab, so scheidet sich das Theophyllin in schneeweissen Nadeln aus. Die Ausbeute ist quantitativ. — 1 Th. 8-Trichlormethylcaffein wird mit etwa 10 Th. Wasser längere Zeit gekocht. Allmählich löst sich die Substanz und Kohlensäure entweicht in grossen Mengen. In der erhaltenen Lösung wird nach dem Erkalten die Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction abgestumpft, worauf das gebildete Caffein auskrystallisirt. — Oder 1 Th. trockenes 8-Trichlormethylcaffein wird mit 1 Th. wasserfreier Oxalsäure mehrere Stunden auf 150 bis 180° erhitzt. Die zähflüssige Masse wird nach dem Erkalten fest und lässt sich pulverisiren. Man nimmt das Pulver in Chloroform auf, verdampft zur Trockne und löst den Rückstand mehrmals aus Essigester um, wodurch man reines

Caffein erhält. — Oder 1 Th. trockene Trichlorverbindung wird mit 10 Th. Eisessig etwa 7 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die entstandene Lösung wird darauf im Vacuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus Essigester oder Alkohol ungelöst.

Zur Darstellung von 8-Xanthincarbonsäuren kochen Boehringer & Söhne (D. R. P. Nr. 153 121) 8-Trichlormethylxanthine kurze Zeit mit Wasser oder erwärmen mit der Lösung eines Alkalisalzes schwacher Säuren und setzen aus dem entstehenden Alkalisalz die Carbonsäure durch Mineralsäure in Freiheit, oder erhitzen die genannten 8-Trichlormethylxanthine mit einem Alkohol und gewinnen aus dem entstehenden Carbonsäureester die Säure durch Verseifung. — Das 3-Methyl-8-trichlormethylxanthin wird erhalten gemäss Pat. 146 714 (J. 1903, 96) durch Einwirkung von Chlor auf 3.8-Dimethylxanthin; es krystallisirt aus Eisessig in glänzenden Prismen, die sich oberhalb 300° zersetzen, ohne zu schmelzen. 1 Th. dieses 3-Methyl-8-trichlormethylxanthins wird in 240 Th. kochenden Wassers gelöst. Beim Abkühlen krystallisirt die 3-Methylxanthincarbonsäure in glänzenden Blättchen aus, die in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind. Die Säure lässt sich aus etwa 250 Th. heissem Wasser unverändert umlösen und spaltet erst bei längerem Kochen Kohlensäure ab. — Die Krystalle enthalten 2 Mol. Krystallwasser, das sie bei 120° unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlensäure verlieren. Der Aethylester der Säure schmilzt bei 304 bis 305°, der Methylester bei 290 bis 291°. Beide sind auch in heissem Alkohol nur schwer löslich. — 10 Th. der Trichlorverbindung des 8-Methylcaffeins werden mit einer Lösung von 13 Th. Kaliumacetat (= etwa 4 Mol.) in 170 Th. Wasser und 30 Th. Alkohol gekocht. Es tritt nach kurzer Zeit Lösung ein; die Flüssigkeit wird nun auf dem Wasserbade etwas eingeeengt, worauf sich nach dem Erkalten das caffeincarbonsaure Kali in kleinen weissen Nadeln abscheidet. Aus der Lösung des Salzes in Wasser fällt nach dem Ansäuern mit Mineralsäuren die Caffeincarbonsäure aus. — 5 Th. 8-Trichlormethylcaffeins werden mit 7 Vol. Doppelt-Normal-Natronlauge, die mit Buttersäure neutralisirt worden sind, unter Zusatz von 20 Th. Wasser am Rückflusskühler gekocht. Nach etwa $\frac{1}{4}$ Stunde ist Lösung eingetreten; säuert man die Lösung in der Wärme vorsichtig mit Salzsäure an, so fällt die Caffeincarbonsäure in feinen Nadeln aus. — 2 Th. Trichlormethyltheobromin werden in 60 Th. Aethylalkohol gelöst und unter Rückfluss gekocht. Nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde beginnt die Abscheidung des Esters. Man kocht nun noch etwa $2\frac{1}{2}$ Stunde und lässt dann erkalten, worauf man den abgeschiedenen Ester abfiltrirt. Er ist völlig rein. — Theobromincarbonsäure-Aethylester ist in Wasser und Alkohol schwer löslich, von kochendem Alkohol braucht er etwa 500 Th. und krystallisirt aus dieser Lösung in verfilzten Nadeln vom F. P. 300°. — Ersetzt man in der vorstehenden Vorschrift die 60 Th. Aethylalkohol durch 60 Th. Methylalkohol, so erhält man den Theobromincarbonsäure-Methylester. Er krystallisirt aus Methylalkohol in weissen

Nadeln, die bei 270° schmelzen. — Durch Verseifung mit Alkali gehen die Ester in das Salz der Theobromincarbonsäure über. Man trägt zu diesem Zweck z. B. 1 Th. Aethylester in 4 Vol. zweifach normale wasserbadwarme Kalilauge ein, wobei sich der Ester völlig löst. Nach kurzem Digeriren wird mit Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt; es scheidet sich sofort das theobromincarbonsaure Kali ab. Das Salz kann zur Reinigung nochmals aus warmem Wasser, von dem es 13 Th. zur Lösung braucht, umkrystallisirt werden; es fällt hieraus langsam in feinen Nadelchen, besser und vollständiger noch auf Zusatz von etwas Sprit. Aus der wässerigen Lösung des theobromincarbonsauren Kalis erhält man auf Zusatz von Mineralsäuren die freie Theobromincarbonsäure. Diese krystallisirt in kleinen zugespitzten Nadeln von Schmp. 345° .

Zur Darstellung von 3¹,8-Dichlorcaffein lassen Boehringer & Söhne (D. R. P. Nr. 151 190) Chlor auf 8-Chlorcaffein bei einer Temperatur von mehr als 150° einwirken. — In 250 g geschmolzenes Chlorcaffein wird ein kräftiger Chlorstrom eingeleitet. Anfangs hält man die Temperatur auf etwa 200° , allmählich aber, wenn die Masse dünnflüssiger wird, kann man auf 170° heruntergehen. Zur Beschleunigung der Reaction ist der Zusatz eines Chlorüberträgers, wie Phosphorpentachlorid, Quecksilberchlorid u. s. w., in kleinen Mengen rathsam. Man setzt das Einleiten von Chlorgas fort, bis ungefähr 115 g ($= 1\frac{1}{2}$ Mol.) verbraucht sind. Es entsteht schliesslich eine sirupöse Schmelze, die zur Reindarstellung des 3¹,8-Dichlorcaffeins auf die im Pat. 105 050 (J. 1899, 566) angegebene Weise verarbeitet wird.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 153 122) wurde gefunden, dass bei derselben Reaction, sofern sie unterhalb 150° erfolgt, das (7¹,8)-Dichlorcaffein entsteht. Am geeignetsten ist eine Temperatur von 100 bis 110° , aber auch noch bei 150° entstehen erhebliche Mengen von (7¹,8)-Dichlorcaffein. — Trocken (8)-Chlorcaffein wird in einem geeigneten Apparat in dünner Schicht ausgebreitet und bei einer Temperatur von 100 bis 105° ein Chlorstrom von mässiger Geschwindigkeit darüber geleitet. Die Masse verflüssigt sich allmählich, und nach ungefähr 7 Stunden ist eine klare Schmelze entstanden. Diese besteht zum grössten Theil aus (7¹,8)-Dichlorcaffein, dessen Eigenschaften im Pat. 145 880 (J. 1903, 97) beschrieben sind. Es ist nicht nothwendig, bei der beschriebenen Reaction vom fertigen Chlorcaffein auszugehen. Auch wenn man längere Zeit einen Chlorstrom über trockenes Caffein bei ungefähr 100 bis 110° streichen lässt, erhält man schliesslich (7¹,8)-Dichlorcaffein.

Zur Darstellung von 8-Aminotheophyllin und dessen Alkyl- oder Arylderivaten lassen Boehringer & Söhne (D. R. P. Nr. 156 900) Ammoniak oder Amine auf 8-Chlortheophyllin einwirken. — Zur Herstellung von Aminotheophyllin, $C_7H_7N_4O_2 \cdot NH_2$, wird 1 Th. Chlorthetheophyllin mit 10 Vol. alkoholischem Ammoniak in geschlossenem Gefäss mehrere Stunden auf 150 bis 155°

erhitzt. Nach dem Erkalten ist das Aminotheophyllin nahezu rein als feinkrystallinischer, farbloser Niederschlag ausgeschieden. — Zur Trennung von noch etwas unverändertem Chlorkörper wird der filtrirte Niederschlag mit heisser Salzsäure ausgelaugt. Das Filtrat scheidet beim Erkalten das salzsaure Aminotheophyllin in Nadeln aus. Durch Uebergiessen mit Wasser wird das Salz sofort in Salzsäure und reines Aminotheophyllin zerlegt. — Die Verbindung ist auch in kochendem Wasser sehr schwer löslich. In verdünnten Alkalien löst sie sich leicht; durch Zusatz einer stärkeren Lauge zu dieser Lösung werden die betreffenden Alkalisalze als feine farblose Nadelchen abgeschieden. Beim längeren Erhitzen mit Kali- oder Natronlauge tritt allmählich Zersetzung ein. — Beim raschen Erhitzen bräunt sich das Aminotheophyllin über 310° und schmilzt beim weiteren Erhitzen allmählich zu einer dunklen Flüssigkeit. — Für Phenylaminotheophyllin, $C_7H_7O_2N_4 \cdot NHC_6H_5$, wird 1 Th. Chlorthophyllin mit 10 Th. Anilin während 7 bis 8 Stunden auf 175 bis 180° erhitzt. Beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem festen Krystallbrei, der abgesaugt wird. Durch Waschen mit verdünnter Essigsäure wird das noch anhaftende Anilin entfernt. — Das Anilinotheophyllin zeigt gegen Alkalien und Säuren ein ähnliches Verhalten wie die Aminoverbindung. In heissem Wasser ist es sehr schwer löslich, leichter in kochendem Alkohol, woraus es in farblosen Nadeln krystallisirt. Es schmilzt gegen 320° zu einer farblosen Flüssigkeit. — Für Dimethylaminotheophyllin, $C_7H_7O_2N_4 \cdot N(CH_3)_2$, wird 1 Th. Chlorthophyllin mit 1,2 Th. einer 33proc. Dimethylaminlösung und 5 Th. Alkohol in geschlossenem Gefäss während 5 Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten ist der ganze Inhalt zu einem dicken Brei von langen Krystallnadeln erstarrt. — Das Dimethylaminotheophyllin gleicht in seinen Eigenschaften den beiden zuvor beschriebenen Verbindungen. In heissem Wasser und heissem Alkohol ist es ziemlich schwer löslich; es schmilzt beim raschen Erhitzen gegen 330° zu einer farblosen Flüssigkeit.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 156 901) wurde gefunden, dass sich dieses Verfahren auch auf das 8-Chlorparaxanthin anwenden lässt und dass die hierbei entstehenden 8-Aminoparaxanthine sich dem Chemismus ihrer Bildung nach (der Austausch des Halogens erfolgt erst, nachdem die beiden Componenten unter Salzbildung zusammengetreten sind) sowie in ihrer amphoteren Natur als Säuren und Basen den 8-Aminotheophyllinen völlig analog erweisen. — Die Darstellung der neuen Körper, die als sehr wirkungsvolle Diuretika von grossem Werthe sind, sei an folgenden Beispielen erläutert: Für Aminoparaxanthin, $C_7H_7O_2N_4 \cdot NH_2$, wird 1 Th. Chlorparaxanthin mit 10 Th. alkoholischem Ammoniak ungefähr 7 Stunden in geschlossenem Gefäss auf 150 bis 155° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Aminoverbindung als fein krystallinischer Niederschlag in bereits ziemlich reinem Zustande erhalten. Zur völligen Reinigung führt man sie mit concentrirter Salzsäure in das gut krystallisirende Hydrochlorat über und zerlegt dieses darauf durch Wasser. — Das Aminoparaxanthin ist in Wasser

fast unlöslich. Es löst sich leicht in verdünnten Alkalien, durch Zusatz von stärkeren Laugen werden die Salze ausgefällt. Das so erhaltene Natronsalz bildet schöne farblose Nadeln. — Bei längerem Erhitzen mit Kali- oder Natronlauge wird es aufgespalten. Beim Erhitzen im Capillarrohr beginnt die Verbindung bei 350° sich zu schwärzen, ohne zu schmelzen. — Für Methylaminoparaxanthin, $C_7H_7O_2N_4 \cdot NHCH_3$, wird 1 Th. Chlorparaxanthin mit 2 Vol. einer 33proc. Methylaminlösung und 8 Vol. Alkohol 6 Stunden im Autoclaven auf 150° erhitzt. Die gebildete Aminoverbindung erfüllt das Gefäss nach dem Erkalten in langen schneeweissen Nadeln. In heissem Wasser und Alkohol ist die Verbindung ziemlich schwer löslich, leicht in verdünnten Alkalien und concentrirter Salzsäure. Gegen 350° beginnt sie zu sintern und schmilzt gegen 370° unter Gasentwicklung. — Für Dimethylaminoparaxanthin, $C_7H_7O_2N_4 \cdot N(CH_3)_2$, erhitzt man 1 Th. Chlorparaxanthin mit 1,2 Vol. einer 33proc. Dimethylaminlösung und 6 Vol. Alkohol 5 Stunden im geschlossenen Gefäss auf 150° . Nach dem Erkalten der Reactionsflüssigkeit erhält man das Dimethylaminoparaxanthin in Form langer Krystallnadeln. Die Verbindung ist löslich in Alkalien, sehr leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol. Sie schmilzt bei 225° zu einer farblosen Flüssigkeit. Das in schönen Nadeln krystallisirende Natronsalz ist sehr leicht löslich. — Für Phenylaminoparaxanthin, $C_7H_7O_2N_4 \cdot NHC_6H_5$, wird 1 Th. Chlorparaxanthin mit 10 Th. Anilin im Oelbad während 10 Stunden auf 180° erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Krystallbrei abgesaugt. Die ausgewaschene Masse wird in verdünntem Alkali gelöst und mit Essigsäure ausgefällt. Das Anilino-paraxanthin ist in heissem Wasser und Alkohol schwer löslich. Aus einer Lösung in heisser concentrirter Salzsäure krystallisirt beim Erkalten das salzsaure Salz. Aus der Lösung in verdünnter Natronlauge wird durch eine concentrirte Natronlauge das schön krystallisirende Natronsalz abgeschieden.

Zur Herstellung von Oxyhydrochinin erhitzen die Vereinigten Chininfabriken Zimmer & Cp. (D. R. P. Nr. 152174) den bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Chinin oder ein Chininsalz bei gewöhnlicher Temperatur entstehenden sauren, alkalilöslichen Körper längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure. In 3 k kalte concentrirte Schwefelsäure trägt man unter Kühlung 1 k Chininsulfat oder Bisulfat oder auch ein anderes Chininsalz, z. B. salzsaures Chinin, ein, lässt bei Zimmertemperatur 24 Stunden stehen, verdünnt das Reaktionsgemisch, das in Alkali fast völlig löslich ist, mit 15 k Wasser und kocht die Lösung 10 Stunden. Nach dem Erkalten trägt man in überschüssige 5proc. Natronlauge ein, wobei eine weisse Base ausfällt. Diese wird abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und mit 10proc. Salzsäure heiss neutralisirt. — Beim Erkalten scheidet sich salzsaures Oxyhydrochinin in weissen, bitter schmeckenden Nadeln ab, während das gebildete Isochinin in der Mutterlauge bleibt. Das salzsaure Oxyhydrochinin kann durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht gereinigt

werden. Es ist ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heissem. Das lufttrockne Salz verliert bei 100° 2 Mol. Krystallwasser; ohne weiteren Gewichtsverlust kann man hierauf bis 175° erhitzen, bei welcher Temperatur es sich bräunt. Lässt man eine verdünnte wässerige Lösung des salzsauren Salzes in verdünnte Natronlauge einfließen, so fällt die freie Base in weissen amorphen Flocken aus, die bald krystallinisch werden. Durch Absaugen, Auswaschen und Trocknen erhält man das Oxyhydrochinin als weisses, bitter schmeckendes, krystallinisches Pulver. Es ist sehr schwer löslich in Wasser, Benzol, Aether, Chloroform, sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton. Die Base und ihre Salze liefern einen braunen Herapathit. Das neutrale Sulfat ist sehr leicht in Wasser löslich. Das Oxyhydrochinin soll für pharmaceutische Zwecke verwendet werden.

Zur Herstellung einer leicht löslichen, Chinin und Pilocarpin enthaltenden Verbindung verflüssigt E. Sohn (D. R. P. Nr. 153 767) Chininchlorhydrat und freies Pilocarpin entweder ohne Lösungsmittel durch Erwärmen oder dunstet die Lösung von Chininchlorhydrat und freiem Pilocarpin in Wasser oder anderen Lösungsmitteln ein. 100 g neutrales Chininchlorhydrat und 50 g reines Pilocarpin werden miteinander in einem geeigneten Porzellengefäss innig gemischt und das Gemisch unter beständigem Rühren im Oelbade vorsichtig so lange erhitzt, bis eine klare, dickflüssige Masse entstanden ist, was bei etwa 130° erfolgt. Die flüssige Masse giesst man aus und lässt sie erkalten. Um das Präparat zu krystallisieren, löst man die erhaltene Masse in einem Lösungsmittel, z. B. Wasser, durch Erwärmen auf und lässt bei mässiger Temperatur das Wasser verdunsten. — 100 g neutrales Chininchlorhydrat und 50 g reines Pilocarpin werden mit etwa 3 Th. destillirten Wassers in einem geeigneten Gefässe übergossen und das Gemisch unter beständigem Rühren vorsichtig erwärmt. Es entsteht eine schwach gelb gefärbte, klare Lösung, welche auch beim Erkalten klar bleibt. Man giesst diese Lösung in flache, offene Schalen und erhält alsdann die Verbindung in Form von Krystallen, welche durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Chloroform, Alkohol u. s. w. gereinigt werden. — 100 g salzsaures Chininchlorid und 50 g reines Pilocarpin werden mit 50 g absolutem Alkohol gemischt und das Gemisch durch gelindes Erwärmen gelöst. Nach erhaltener Lösung giesst man es in flache Schalen und lässt das Lösungsmittel verdunsten. An Stelle von Alkohol kann auch Chloroform oder ein anderes Lösungsmittel verwendet werden. — Die erhaltenen und durch Umkrystallisieren gereinigten Präparate sind identisch. Sie lösen sich leicht in pflanzlichen und thierischen Fetten. — Es wurde festgestellt, dass dem Präparat werthvolle, Bakterien tödtende Eigenschaften zukommen, und dass es besonders bei gewissen Haarwurzel-erkrankungen, Herpes tonsurans, Pityriasis capitis u. s. w., erfolgreiche Wirkung ausübt.

Zur Darstellung von Estern der Alkamine lässt die Chininfabrik Braunschweig, Buchler & Cp. (D. R. P.

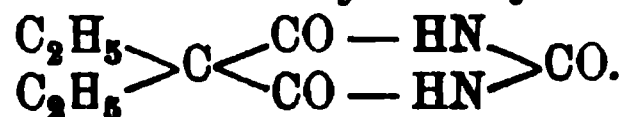
Nr. 151 189) auf die Alkamine die Haloide von Oxycarbonsäuren einwirken, bei denen entweder der Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch ein organisches Radical oder die ganze Hydroxylgruppe durch Halogen ersetzt ist. — Zur Darstellung von Acetyltropyltrophein werden 44 g Acetyltropasäurechlorid mit 35 g salzsaurem Tropin in der Wärme aufeinander reagieren gelassen. Das Reactionsproduct wird dann in Wasser gelöst und mit Alkali versetzt. Es bildet eine sirupöse, allmählich krystallinisch erstarrende Substanz, die sich in ihrer Constitution dadurch charakterisirt, dass sie durch Abspaltung der Acylgruppe glatt in Atropin übergeht. — Zur Darstellung von Acetyltropyllupinein werden 20 g Acetyltropasäurechlorid mit 17 g salzsaurem Lupinin wie oben behandelt und das gebildete Tropinlupinein mit Alkali ausgefällt. Die physikalischen Eigenschaften der Verbindung sind dieselben wie vom 1. Beispiel. — Zur Darstellung von Bromhydratropyltrophein werden 15 g Bromhydratropasäurebromid mit 15 g bromwasserstoffsäurem Tropin zusammen erwärmt. Es entsteht so bromwasserstoffsäures Bromhydratropyltrophein (Ausbeute 24 g). Die Substanz krystallisirt und schmilzt bei 180°. — Die Darstellung von Acetyl-m-oxybenzoësäuretrophein ist genau wie bei den drei ersten Beispielen. — Die Verbindung bildet ein farbloses Oel, dessen Zusammensetzung durch die Analyse bestimmt wurde. Es bildet auch ein gut krystallisirtes Platindoppelsalz. — Die Darstellung von Opian-säure-Lupinein wie oben. Die gebildete Base wird nach der Condensation durch Kaliumcarbonatlösung abgeschieden und mit Aether extrahirt. Nach dem Abdunsten des Aethers hinterbleibt die Verbindung als Oel, das im Exsiccator erstarrt und krystallisirt. Schmelzpunkt 100°.

Zur Herstellung von Monobenzoylarbutin lässt C. Vilmar (D. R. P. Nr. 151 036) Benzoylchlorid auf eine Lösung überschüssigen Arbutins einwirken unter wiederholter Neutralisation der Reactionsfähigkeit. — Etwa 22 Th. Arbutin werden in Wasser gelöst und nach und nach mit 8 bis 10 Th. Benzoylchlorid vermischt, so dass Benzoylchlorid unter Schütteln in kleinen Mengen zugesetzt und die Mischung jedesmal mit Alkali neutralisirt wird, damit keine freie Salzsäure entsteht. Das Monobenzoylarbutin fällt als weisses Pulver aus. Der Niederschlag wird gesammelt, gewaschen und getrocknet. Zur Reinigung wird es durch Kochen mit Wasser gelöst; beim Erkalten scheidet es sich in feinen Nadeln wieder aus; Monobenzoylarbutin ist in kaltem Wasser schwer löslich. — Das so erhaltene Monobenzoylarbutin ist fast geschmacklos; es wird bei Einwirkung von Alkalien, auch von Baryt und Magnesia, leicht verseift. Hieraus folgt die leichte Spaltbarkeit der Monoverbindung im Körper, welche für die medicinische Verwendung und Wirkung von Bedeutung ist. Das Monobenzoylarbutin löst sich in 1300 Th. Wasser von 15°, in 1800 Th. von 9° und in 80 Th. von 100°; der Schmelzpunkt liegt bei 184,5°.

Die Constitution des Sparteins untersuchten R. Wackernagel und R. Wolfenstein (Ber. deutsch. 1904, 3238).

Zur Kenntniss des Morphins gibt L. Knorr (Ber. deutsch. 1904, 3494) Beiträge. — Die Ueberführung des Papaverins in eine vom Phenanthren sich ableitende Isochinolinbase bespricht R. Pschorr (das. S. 1926). — Ekgonin untersuchte J. Gadamér (Arch. Pharm. 1904, 1).

Veronal nennen E. Fischer und J. v. Mering den von ihnen dargestellten und untersuchten Diäthylmalonylharnstoff:



Das Veronal wird durch Condensation von Harnstoff und Diäthylmalonsäureester dargestellt. B. Molle und H. Kleist (Arch. Pharm. 1904, 401) untersuchten dasselbe chemisch und physiologisch.

Veronal ist nach Pfeiffer (Med. Wochenschr. 30, 740) besonders werthvoll bei Schlaflosigkeit nach Influenza, weil es ohne Wirkung auf Herz, Gefässe und Nieren, dabei meist hinreichend wirksam ist.

Neuronal: Nach H. Stroux (Med. Wochenschr. 30, 1497) hat sich das von Schultze und Fuchs eingeführte Neuronal (Bromdiäthylacetamid) als ein besonders wegen seiner geringen Giftigkeit werthvolles Schlafmittel erwiesen. Selbst Dosen von 3 g wurden ohne unangenehme Nebenerscheinungen oder Nachwirkung vertragen.

Die wirksamen Bestandtheile der Schlafmittel besprechen S. Gärtner (Chemzg. 1904, 1231) und G. Fuchs (Z. angew. 1904, 1505). Fast ebenso dunkel wie das Wesen des natürlichen Schlafes ist trotz der nicht geringen Zahl von synthetischen Schlafmitteln der Zusammenhang zwischen chemischer Constitution und pharmakologischer Wirkung.

Zur Darstellung einer Santalolformaldehydverbindung lässt A. Stephan (D. R. P. Nr. 148 944) auf Santalol bez. Santelöl Formaldehyd bei Gegenwart von wässerigen Mineralsäuren einwirken. 100 g einer Mischung von α - und β -Santalol bez. Santelöl werden mit 300 g officineller Salzsäure und 300 g 40proc. Formaldehydlösung 3 bis 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht; es haben sich dann zwei Schichten gebildet, von denen die obere abgehoben und 24 Stunden über geglühtem Natriumsulfat getrocknet wird. Nach dem Abfiltriren und Abpressen des Trockenmittels wird der klare Balsam durch Einleiten eines trockenen Luftstromes im Vacuum von der gelösten Salzsäure und dem ungebundenen Formaldehyd bis auf Spuren befreit, die für die therapeutische Verwendung nicht hinderlich sind. Sollen auch Spuren von Formaldehyd bez. dessen Polymerisationsproducte entfernt werden, so wird der Balsam in etwas Aether gelöst und im Scheidetrichter zuerst mit ammoniakalischem, dann mit destillirtem Wasser so oft ausgeschüttelt, bis das Waschwasser weder Salzsäure noch Formaldehyd enthält. Die Santalolformaldehydverbindung spaltet in den Nieren und der Blase Formaldehyd ab und wirkt so desinficirend. Das Präparat soll daher zur Heilung von Nephritis und Cystitis Verwendung finden.

Darstellung eines Destillates aus Baldrianwurzel und Pfefferminzblättern. Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 149 731) wollen die arzneilich verwerthbaren Bestandtheile der Baldrianwurzel und der Pfefferminze unzersetzt in hochconcentrirter Form gewinnen. Man macerirt beide Drogen mit Weingeist und destillirt das Ganze zusammen mit einem Ammoniumsalze. Man erhält dann eine farblose, angenehm schmeckende und riechende Flüssigkeit, die neutral oder schwach alkalisch reagirt.

Zur Darstellung reiner halogenwasserstoffsaurer Peptonsalze behandeln Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 156 399) die durch Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf Handelspeptone bez. Proteinkörper in der bekannten Weise erhaltenen alkohollöslichen Reactionsproducte zur Entfernung von Verunreinigungen mit Alkalicarbonaten bis zum Aufhören der sauren Reaction behandelt. 300 g Gelatine werden mit 450 g Wasser und 180 g reiner, concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade bis zur Löslichkeit einer Probe in Alkohol digerirt. Die Reactionsmasse wird nun mit Wasser verdünnt und so lange mit Sodalösung versetzt, bis keine blaue bez. blauröthliche Reaction auf Kongo- und nur noch schwache Röthung auf Lakmuspapier zu erkennen ist. Es wird nun filtrirt, bis zum Sirup eingedampft und hierauf mit etwa der fünffachen Alkoholmenge von der angewendeten Gelatine versetzt, erneut filtrirt und im Vacuum zur Trockne gebracht. Das so erhaltene Peptonhydrochlorat enthält 10,5 bis 12,5 Proc. Chlorwasserstoff. Salze anderer Säuren lassen sich leicht durch doppelte Umsetzung mit Silbersalzen erhalten; man kann aber auch bei Anwendung der Natriumsalze zum Ziele kommen, wenn man mit diesen die halogenwasserstoffsauren Salze in alkoholischer Lösung kocht. Die Gewinnung der Doppelverbindungen erfolgt in der bekannten Weise. — Es kann aber zu deren Herstellung auch so verfahren werden, dass man das Salz des Schwermetalls, dessen Doppelverbindung man herstellen will (z. B. Quecksilberchlorid), gleich zu dem Gemische von Pepton, Salzsäure und Wasser zusetzt, dann bis zur Erreichung der Alkohollöslichkeit so verfährt, wie im Beispiele angegeben, hieran dann die Reinigung mit Alkalicarbonat anreicht und in der beschriebenen Weise fertigstellt. — 400 g käufliches Casein werden in der üblichen Weise durch Alkoholäther oder Ligroin entfettet und das getrocknete Casein dann mit 380 g 30proc. Salzsäure so lange auf dem Wasserbade digerirt, bis eine kleine Probe in Alkohol sich fast vollständig löst. Die weitere Behandlung ist nun dieselbe wie bei Gelatinepepton. Die mit Wasser verdünnte trübe Masse wird mit Sodalösung bis zum Aufhören der sauren Reaction behandelt, filtrirt, zum Sirup eingedampft und mit Alkohol versetzt. Nachdem man den entstandenen Niederschlag, der neben anorganischen Salzen noch organische Stoffe unbekannter Natur enthält, durch Filtriren entfernt hat, wird im Vacuum zur Trockne verdampft, wodurch man das Peptonsalz in voluminösen, blass gelblichen, lockeren Massen erhält, welche etwa 15 Proc. Chlorwasserstoff enthalten. —

100 g Pepton Witte werden in etwa 40 cc Wasser gelöst und mit 80 g conc. Salzsäure (40 Proc. HCl) verrührt. Man digerirt auf dem Wasserbade, bis die Masse alkohollöslich geworden ist, was nach etwa 3 Stunden der Fall sein wird. Die Aufarbeitung geschieht in derselben Weise wie bei Casein.

Zur Darstellung von Formaldehyd-Wismuth-Eiweissverbindungen behandeln Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 150 201) die gemäss Pat. 117 269 (J. 1901, 101) erhältlichen Wismuth-Eiweissverbindungen in wässriger Suspension mit Formaldehyd. Die aus 1 k Eialbumin dargestellte Wismuth-Eiweissverbindung wird nach dem Filtriren noch vor dem Auswaschen in Form einer Paste mit 0,3 k Formaldehyd von 40 Proc. 2 bis 3 Tage stehen gelassen, bis der Aldehydgeruch verschwunden ist. Hierauf wird das Product filtrirt und so lange gewaschen, bis die Waschwässer neutral reagiren und mit Silbernitrat keinen Niederschlag geben; alsdann wird gepresst und getrocknet. Die so erhaltene Formaldehydverbindung unterscheidet sich äusserlich nicht von der Wismuth-Eiweissverbindung des genannten Pat.; sie quillt aber mit Wasser nicht mehr zu einer butterweichen Masse auf. Beim Erhitzen mit Wasser oder verdünnter Salzsäure bez. verdünnter Alkalien wird der Aldehyd wieder abgespalten. Verwendet man die Wismuth-Eiweissverbindung in reiner Form, so fällt das Auswaschen fort. Die Verbindung zeigt einen Gehalt von 20 bis 22 Proc. Bi und von 0,4 Proc. Formaldehyd. — Will man die Einwirkung des Formaldehyds auf die Wismuth-Eiweissverbindung in Gegenwart verdünnter Alkalien oder Säuren vornehmen, so fügt man im obigen Beispiel gleichzeitig mit dem Formaldehyd auch noch etwa 100 cc einer Sodalösung von 10 Proc. Na_2CO_3 oder etwa 100 cc einer verdünnten Salzsäure von 10 Proc. HCl hinzu. In diesem Falle lässt man das Gemisch bei niedriger Temperatur bis zum Verschwinden des Formaldehyds stehen.

Zur Herstellung eines concentrirten Eisenalbuminates fällt F. G. Sauer (D. R. P. Nr. 150 485) Eisenalbuminat und wäscht es aus. Der Niederschlag wird abgepresst und mit verdünntem Spiritus versetzt, ohne ihn vorher in Natronlauge zu lösen. Das Präparat ist unbegrenzt haltbar. Erst beim Gebrauche wird es mit Wasser, Natronlauge und Alkohol verdünnt, wobei eine klare Lösung entsteht. Diese hat alle Eigenschaften eines aus frischem Niederschlag bereiteten Liquor Ferri albuminati.

Zur Darstellung nahezu geschmackloser organischer Jodpräparate führt die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 150 434) die aus Chlorjod und überschüssigen Oelsäuren erhältlichen Chlorjodadditionsproducte in Salze anorganischer Basen über und bringt die entstandenen Salze in üblicher Weise in trockene feste Form. 100 Th. Sesamölfettsäure werden in 150 Th. Eisessig gelöst und mit 140 Th. einer Chlorjodlösung versetzt, welche 40 Th. Chlorjod und 100 Th. Eisessig enthält. Nach einiger Zeit wird die Masse in Wasser gegossen, die ausgeschiedene Chlorjod-

fettsäure durch mehrmaliges Waschen mit lauwarmem Wasser gereinigt, sodann vom Wasser abgeschieden, im gleichen Gewicht Methylalkohol gelöst und aus dieser Lösung durch Zusatz von concentrirter Natronlauge bis zur eintretenden alkalischen Reaction die Natronseife ausgefällt. Die weisse Fällung wird abgesaugt, mit etwas Methylalkohol nachgewaschen und im Vacuum vollständig getrocknet. Man erhält so ein schwach gelbliches Pulver, welches etwa 25 Proc. Jod in organischer Bindung enthält. Das Pulver eignet sich zur innerlichen Joddarreichung, da es fast vollständig geschmackfrei ist. — 10 Th. Chlorjodfettsäure, erhalten durch Einwirkung von 1 Th. Chlorjod auf 5 Th. Sesamölfettsäure, werden in 40 Th. Aceton gelöst und 3 Vol. Ammoniakflüssigkeit von 25 Proc. unter Rühren allmählich zugesetzt. Die ausgeschiedene weisse Fällung des Ammonsalzes wird abgesaugt, mit Aceton nachgewaschen und bei niederer Temperatur getrocknet. Das Product enthält etwa 10 Proc. Jod. — 10 Th. Chlorjodfettsäure, erhalten durch Einwirkung von 1 Th. Chlorjod auf $2\frac{1}{2}$ Th. Sesamölsäure, werden mit 2 Th. Ammoniakflüssigkeit von 25 Proc. unter Kühlung durchgeknetet. Die entstandene Ammonseife wird im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Sie bildet dann ein kaum gefärbtes Pulver, welches etwa 20 Proc. Jod enthält. — 10 Th. Chlorjodfettsäure, erhalten wie im 1. Beispiel, werden in 20 Th. Methylalkohol gelöst und diese Lösung unter gutem Rühren in die einem Gehalt von $8\frac{1}{2}$ Th. CaO entsprechende Menge Kalkwasser eingerührt. Das ausgeschiedene Kalksalz wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei niederer Temperatur getrocknet. Der Jodgehalt beträgt etwa 20 Proc.

Zur Darstellung eines jodhaltigen Präparates aus Lecithin behandelt J. D. Riedel (D. R. P. Nr. 155 629) dieses mit berechneten Mengen Jodmonochlorid oder Mischungen, welche Chlorjod abgeben. 5 k Lecithin werden in 3 l Spiritus unter Erwärmen auf 40 bis 50° gelöst und nach dem Abkühlen mit einer Lösung von 0,6 k Jodmonochlorid in 5 l Spiritus allmählich und unter Schütteln versetzt. Als dann wird das Gemisch bei 40 bis 50° kräftig durchgeschüttelt, bis nach einigen Stunden die Reaction beendet ist. Nach dem Abkühlen in Eiswasser wird der Spiritus von der am Gefäss haftenden wachsartigen Masse abgegossen und letztere einige Male mit Spiritus oder Aceton oder einem Gemisch beider bei 40 bis 50° durchgearbeitet. Nach dem Abkühlen in Eiswasser wird das Product vom Alkohol oder Aceton getrennt und im Vacuum bei 30 bis 40° getrocknet. Das so gewonnene Jodlecithin stellt eine braungelbe, wachsweiße Masse vor, die sich von dem gewöhnlichen Lecithin kaum unterscheidet und z. B. 7 bis 8 Proc. Jod enthält. In analoger Weise werden die höher gejodeten Lecithine dargestellt. — An Stelle des fertigen Jodmonochlorids können auch Mischungen angewendet werden, welche Chlorjod abspalten, wie die Hübl'sche Lösung oder Jodkalium, Natriumnitrit und Salzsäure oder Jodkalium und Chlorate. — 5 k Lecithin werden in 3 l Spiritus bei 40 bis 50° gelöst und nach dem Abkühlen nach und nach mit 10 l

Hübl'scher Lösung geschüttelt. Das gebildete Jodlecithin wird durch wiederholte Behandlung mit Spiritus bei 40 bis 50° und darauf folgendes Abkühlen vom Jodquecksilber getrennt und im Vacuum getrocknet. — 83 g Jodkalium und 85 g Kaliumnitrit werden mit der erforderlichen Menge Salzsäure versetzt, durch Alkohol das gebildete Chlorkalium ausgefällt und mit der filtrirten Flüssigkeit 0,5 k Lecithin in der unter Beispiel 1 angegebenen Weise jodirt. — Die Jodlecithine lösen sich leicht in Aether und warmem Alkohol, weniger in kaltem Alkohol und Aceton; in Wasser quellen sie wie die Lecithine schleimig auf. Die Jodlecithine sollen in allen den Fällen, wo eine Jodbehandlung indicirt ist, namentlich bei skrophulösen undluetischen Erkrankungen therapeutisch verworther werden.

Zur Herstellung von Bromlecithin werden nach Angabe der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 156 110) 10 Th. Lecithin in 50 Th. Chloroform gelöst und Brom bis zur Sättigung zugegeben. Das Reactionsproduct wird kurze Zeit stehen gelassen und sodann im Vacuum zur Trockne gebracht. Man erhält das Bromlecithin in Form von fast farblosen wachsartigen Massen. Der Bromgehalt des aus Eigelblecithin gewonnenen Bromlecithins wurde zu etwa 30 Proc. gefunden. Durch Variirung des Zusatzes von Brom innerhalb des Bromaufnahmevermögens des betreffenden Lecithins lassen sich Producte verschiedenen Bromgehalts erzielen. Bromlecithin soll in der Medicin Verwendung finden.

Zur Darstellung trockener, pulverförmiger Jod- und Bromöle werden nach H. Winternitz (D. R. P. Nr. 150 763) Jod- oder Bromöle mit condensirter Milch oder mit Caseïnsalzen und Milchzucker emulgirt, die Emulsion wird im Vacuum getrocknet.

Herstellung wässriger Lösungen aromatischer Amidocarbonsäureester. Mischt man nach E. Ritsert (D. R. P. Nr. 151 046) Lösungen von Phenolsulfosäuren und von p-Amidobenzoësäureäthylester (Anästhesin) u. dgl. oder die Lösungen von Salzen dieser Verbindungen miteinander, so erhält man reizlose, antiseptisch und stark anästhesirend wirkende Lösungen.

Verfahren zur Herstellung von Lösungen sonst unlöslicher oder schwerlöslicher Antiseptika der Chemischen Werke Hansa (D. R. P. Nr. 149 273) erstreckt sich hauptsächlich auf Thymol, Salol und Menthol. Es besteht im Wesentlichen darin, dass das löslich zu machende Mittel in einer neutralen Seifenlösung aufgelöst und hierauf mit Formaldehyd versetzt wird. Das Präparat löst sich dann in jedem Verhältniss in Wasser.

Gewinnung von aus Bakterienflüssigkeitsculturen bereiteten bakterientödtenden Stoffen aus ihren Lösungen in festem, haltbarem Zustande. Werden nach R. Emmerich (D. R. P. Nr. 147 165) Eiterbacillen, Milzbrandbacillen oder Starrkrampfbacillen in Flüssigkeiten gezüchtet, so bilden sich Stoffe, durch welche die Bacillen getödtet werden. Diese Stoffe können

aus ihren Lösungen mittels Alkohol o. dgl. ausgefällt werden. Um die bakterientödtenden Stoffe in fester, haltbarer Form zu erhalten, wird in diesen Lösungen Dextrin aufgelöst, und dann die Ausfällung vorgenommen. Die gewünschten Stoffe fallen in Dextrin eingehüllt nieder. Diese Umhüllung schützt die Stoffe gegen Oxydation und hält sie so jahrelang wirksam.

Herstellung eines Heilserums. Nach Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 147 470) werden perlsüchtige Kühe so lange mit zimmtsauem Natrium behandelt, z. B. durch Einspritzung in die Venen, bis sie die Tuberkulinprobe bestehen und an Gewicht zugenommen haben. Dann wird den Thieren das Serum in der üblichen Weise entnommen. Dieses Serum ist gegen Tuberkulose wirksam, aber nur dann, wenn die Kranken gleichzeitig mit zimmtsauem Natrium behandelt werden.

Das Verfahren, Heilsera herzustellen mittels Pflanzenpollenkörner der Ichthyol-Gesellschaft (D. R. P. Nr. 152 163) dient dazu, ein Heilmittel gegen Heufieber herzustellen. Gramineenpollenkörner werden Thieren eingespritzt, diesen nach einiger Zeit Blut entnommen und das Serum daraus in bekannter Weise abgeschieden. Dieses Serum ist das gewünschte Heilmittel.

Darstellung des die Blutgerinnung aufhebenden Bestandtheiles des Blutegels. Nach Sachsse & Cp. (D. R. P. Nr. 150 805) wird das Egelextract dadurch von Eiweissstoffen befreit, dass es den Dämpfen einer leicht flüchtigen organischen Substanz, z. B. von Chloroform, Aether, Schwefelkohlenstoff, ausgesetzt wird, und zwar bei gewöhnlicher Temperatur (Zimmerwärme). Der wirksame Bestandtheil des Extracts wird dabei nicht geschädigt.

Sera für den Nachweis bestimmter Blutarten herzustellen nach A. Kurtek (D. R. P. Nr. 147 782). Ein nach Behandlung eines Thieres mit einer Blutart A von diesem Thiere gewonnenes Serum wird so lange mit anderen Blutarten B, C, D u. s. f. versetzt, bis die nicht specifischen den letzteren Blutarten entsprechenden Serumtheile aus dem Rohserum ausgefällt sind. Nach Entfernung dieser Fällungen hat man ein Activserum, welches nur noch in der Blutart A, nicht aber in den Blutarten B, C, D u. s. f. eine Reaction auslöst. Dieses Serum kann nun zum Nachweis eines zur Bestimmung vorgelegten Blutes benutzt werden. Das Hauptanwendungsgebiet solcher specifischen Sera ist die gerichtsärztliche Praxis.

Injicirt man nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 153 381) einem Thiere Milcheiweiss, Eiereiweiss, Klebereiweiss, Phytoalbumin, Globulin, Fibrinogen, Vitellin, Fibrin, Myosin, Phytomyosin oder Syntonin, so erhält man ein Präcipitinaactivserum. Aus diesem werden bestimmte Serumbestandtheile entfernt. Man erhält ein specifisches, für den qualitativen und quantitativen Nachweis der benutzten Eiweissart verwendbares Präcipitinserum.

Verfahren zur Gewinnung von zur Erzeugung von Antikörpern verwendbaren Materialien nach Farbwerke

vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 153 382). Organische Substanzen aller Art, Mikroorganismen und deren Producte, gesunde und krankhaft veränderte Organe und Organtheile, Sekrete und Exkrete von Thieren und Menschen, z. B. Blut, Geschwülste, werden im Vacuum über Chlorcalcium getrocknet und dann erst auf etwa 150° erhitzt. Die darin etwa vorhandenen Lebewesen werden dadurch abgetödtet. Die Substanzen werden nun in Wasser, Kochsalzlösung, schwachen Alkalilösungen aufgeschlämmt und Thieren oder Menschen eingespritzt, was zu Antikörpern aller Art führt. — Der Vorthail des Verfahrens besteht darin, dass die Substanzen völlig keimfrei und zur Antikörperbildung doch nicht ungeeignet werden.

Aetherische Oele und Riechstoffe.

Zur Gewinnung eines Terpenalkohols $C_{10}H_{18}O$ fractioniren Heine & Cp. (D. R. P. Nr. 150 495) das mit wässerigen oder alkoholischen Alkalien vorher verseifte Petitgrainöl mit Wasserdampf oder Vacuum in der Weise, dass Terpene und die hauptsächlich aus Linalool (Aurantiol) bestehenden, niedriger siedenden alkoholischen Antheile von etwa 0,870 spec. Gew. entfernt werden. Die höher siedenden, hauptsächlich aus Geraniol, Terpeneol und Nerol bestehenden Fractionen von etwa 0,880 bis 0,920 spec. Gew. werden mit gleichen Theilen Phtalsäureanhydrid und Benzol 1 bis 1½ Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Hierbei gehen nur die primären Alkohole, Geraniol und Nerol, in saure Phtalsäureester über, während andere Alkohole, z. B. Linalool und Terpeneol, nicht reagiren. Aus dem Reaktionsgemisch entfernt man das unangegriffene Anhydrid durch Ausfrieren unter Zugabe von 1 bis 2 Th. Petroläther und Absaugen und befreit das Filtrat von Benzol und Petroläther durch Destillation. Die zurückbleibenden sauren Phtalsäureester werden in verdünnter Sodalösung gelöst und so lange mit Aether ausgeschüttelt, bis die Extracte geruchlos geworden sind. Alsdann fällt man die Lösung der phtalestersäuren Natronsalze mit verdünnter Schwefelsäure, zieht die freien Phtalestersäuren mit Aether aus und verseift sie mit alkoholischer Kalilösung bei gewöhnlicher Temperatur oder durch Erhitzen auf dem Wasserbade. Die durch Zusatz von Wasser ausgefällten primären Alkohole werden im Vacuum oder mit Wasserdampf rectificirt. Das so erhaltene Gemisch enthält etwa 40 Proc. Nerol und 60 Proc. Geraniol. Durch mehrfaches Behandeln dieses Gemisches mit etwa gleichen Theilen feingepulverten, wasserfreien Chlorcalciums, mit welchem nur das Geraniol eine in Petroläther unlösliche Verbindung eingeht, und Rectificiren des aus der petrolätherischen Lösung nach Abtreibung des Petroläthers verbleibenden Oeles wird das Nerol von dem weitaus grössten Theil des Geraniols befreit. Die Ausbeute an so gereinigtem Nerol beträgt etwa 2 bis 3 Proc. vom Gewicht des Petitgrainöls. — Anstatt das Petitgrainöl vorher zu verseifen und dann zu fractioniren, kann man es auch zuerst fractioniren und dann nur die

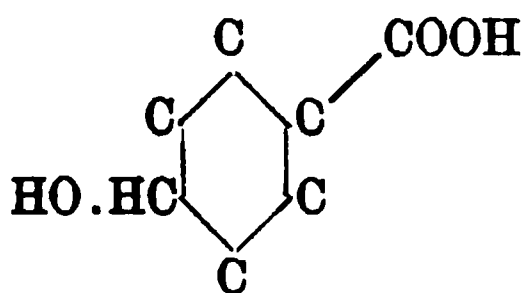
betreffende nerolhaltige Fraction verseifen. Dieses letztere hat den Vortheil, dass an Stelle des Linalools das technisch werthvollere Linalylacetat als Nebenproduct erhalten wird. — Anstatt des Phtalsäureanhydrids kann man auch andere Anhydride zweibasischer Säuren, z. B. Camphersäure- und Bernsteinsäureanhydrid, verwenden. — Das so aus Petitgrainöl gewonnene und von Geraniol möglichst befreite Nerol ist ein dem Geraniol isomerer Terpenalkohol $C_{10}H_{18}O$, welcher optisch inactiv ist und zwei doppelte Bindungen besitzt, da er 4 At. Brom addirt. Er ist vom Geraniol auch geruchlich charakteristisch unterschieden durch seinen frischen und besonders in der Verdünnung ausserordentlich feinen Rosengeruch, weshalb er in hohem Grade für die Herstellung von Blumengerüchen geeignet erscheint. An Stelle des vom Geraniol möglichst befreiten Nerols kann man natürlich auch das aus den Phtalsäureestern abgeschiedene geraniolhaltige Nerol in Fällen direct verwenden, in denen für Riechstoffcompositionen der Geraniolgehalt vortheilhaft ist.

Herstellung künstlicher Blumengerüche. Nach Heine & C^p. (D. R. P. Nr. 155 287) wurde bei der Untersuchung des ätherischen Oeles der Blüthen von *Citrus bigaradia* (Neroliöl) ein neuer Alkohol $C_{10}H_{18}O$ aufgefunden. Man erhält diesen, wenn man Neroliöl im Vacuum sorgfältig fractionirt und die unter 25 mm Druck bei 120 bis 140° siedende Fraction verseift. Diese Fraction enthält den Alkohol theils in freiem, theils in esterificirtem Zustande. Das verseifte und gereinigte Oel wird in Benzollösung mit gleichen Theilen Phtalsäureanhydrid 1 bis 1,5 Stunden erhitzt, die gebildeten sauren Phtalsäureester werden in verdünnter Sodalösung aufgenommen, durch Ausäthern von nicht angegriffenem Neroliöl befreit, mit Säuren ausgefällt und mit alkoholischem Kali verseift. Das so erhaltene Alkoholgemisch besteht im Wesentlichen aus einem Nerol genannten Terpenalkohol und Geraniol. — Die Hauptmenge des Geraniols wird entfernt durch Behandlung des Alkoholgemisches mit gleichen Theilen wasserfreien Chlorcalciums bei gewöhnlicher Temperatur, wobei nur das Geraniol eine feste, in Petroläther unlösliche Chlorcalciumverbindung eingeht. Dieselbe wird mit Petroläther ausgewaschen. Das nach dem Abdestilliren des Petroläthers zurückbleibende, noch geraniolhaltige Rohproduct wird durch 12stündiges Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid auf dem Wasserbade, wodurch weitere Mengen Geraniol zerstört werden, von Neuem in seinen sauren Phtalsäureester übergeführt, welcher gereinigt und verseift wird; der Alkohol wird schliesslich im Vacuum oder mit Wasserdampf rectificirt. — Nerol, $C_{10}H_{18}O$, dem noch wenig Geraniol anhaftet, ist ein wasserhelles, bei 225 bis 226° unter 760 mm Druck und bei 125° unter 25 mm Druck unzersetzt siedendes Oel, vom spec. Gew. 0,880 bei 15°, welches optisch inactiv ist und mit Chlorcalcium unter gewöhnlichen Bedingungen keine feste Verbindung gibt. Zur Herstellung von Blumengerüchen wird dieser Alkohol entweder allein oder in Mischung mit seinen Fettsäureestern in Wasser, Alkohol, ätherischen Oelen, fetten Oelen oder anderen geeigneten Lösungsmitteln mit oder ohne Zusatz von anderen Riechstoffen gelöst. —

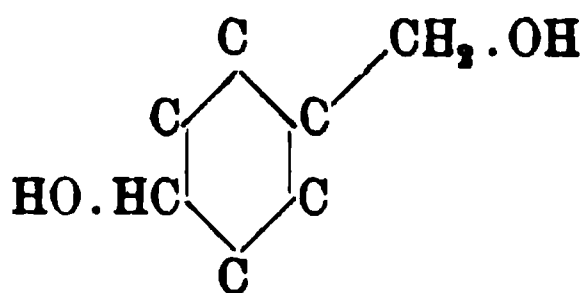
Charakteristisch unterschieden vom Geraniol und Citronellol wird der Alkohol durch seinen frischen und besonders in der Verdünnung ausserordentlich feinen Rosengeruch, welcher ihn in hohem Grade zur Herstellung von Blumengerüchen geeignet erscheinen lässt. Auch seine Ester der niederen Fettsäuren riechen eigenthümlich aromatisch und rosenartig und sollen daher, ebenso wie der Alkohol selbst, in der Parfümerie Verwendung finden. — Zur Darstellung eines künstlichen Rosenöles: Geraniol 39 Proc., Citronellol 30 Proc., Nerol 25 Proc., Nerylacetat 2 Proc., Nonylaldehyd 1 Proc., Citral 0,5 Proc., Phenyläthylalkohol 2,5 Proc. — Darstellung einer Basis für Reseda: Benzylalkohol 50 Proc., Geraniol 10 Proc., Linalool 15 Proc., Linalylacetat 5 Proc., Nerol 20 Proc. — Basis für Maiblumen: Nerol 20 Proc., Nerylacetat 5 Proc., Linaloeöl 40 Proc., Canangaöl 10 Proc., Bergamottöl 10 Proc., Benzylalkohol 14,5 Proc., Moschus 0,5 Proc.

Zur Darstellung von Trimethylcyclohexenoncarbonsäureester condensiren die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 148 080) Isopropylidenacetessigester mit Natriumacetessigester. 23 Th. Natrium werden in 250 Th. absolutem Alkohol gelöst und 130 Th. Acetessigester hinzugefügt. Nach dem Erkalten versetzt man das Gemisch mit 170 Th. Isopropylidenacetessigester und überlässt es mehrere Wochen bei niedriger Temperatur sich selbst, wobei sich äthylkohlensaures Natrium als Pulver oder in Krystallkrusten abscheidet. Die alkoholische Lösung wird nunmehr mit verdünnter Schwefelsäure unter Kühlen neutralisirt und der Alkohol bei gelinder Wärme im Vacuum abdestillirt. Der im Destillationskolben als Oelschicht zurückbleibende Trimethylcyclohexenoncarbonsäureester wird mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung über entwässertem Natriumsulfat getrocknet und das nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Oel durch Destillation im Vacuum gereinigt. Der Trimethylcyclohexenoncarbonsäureester soll als Vorproduct für die Darstellung von Riechstoffen Verwendung finden.

Darstellung von Oxycyclohexancarbonsäuren und Oxycyclohexancarbinolen. Die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 148 207) haben gefunden, dass man Oxycyclohexancarbonsäuren und Oxycyclohexancarbinole (Terpenglykole) von der allgemeinen Formel



und



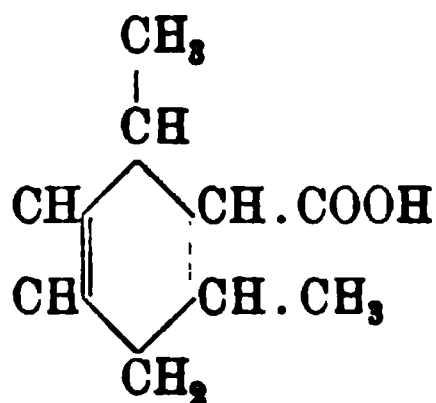
erhält, indem man Cyclohexenoncarbonsäuren oder deren Ester mit reducirenden Mitteln behandelt. — Zur Darstellung von Dimethyloxy-cyclohexancarbonsäure und Dimethyloxy-cyclohexancarbinol wird 1 Th. Dimethylcyclohexenoncarbonsäureester vom

Siedepunkt 152 bis 154° (17 mm [Ann. 281, 109]) in 10 Th. absolutem Alkohol gelöst und in die in einem Kolben mit Rückflusskühler befindliche Lösung nach und nach 1 Th. Natrium (schliesslich unter äusserer Wärmezufuhr) eingetragen. Sobald das Natrium sich gelöst hat, verdünnt man mit Wasser und treibt den Alkohol durch Destillation im Wasserdampfstrom über. — Der Kolbeninhalt bildet jetzt zwei Schichten, eine untere wässerige, farblose, die im Wesentlichen das Natriumsalz der Oxysäure enthält, und eine obere ölige, braune Schicht, die im Wesentlichen aus dem Oxycarbinol besteht. Letzteres wird mit Aether aufgenommen und die alkalische Lösung, in der noch erhebliche Mengen des Oxycarbinols gelöst sind, zur Entfernung des letzteren wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Lösungen des Oxycarbinols werden über entwässertem Natriumsulfat getrocknet und das nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende, zähflüssige Oel durch Destillation im Vacuum gereinigt. Zur Gewinnung der Oxysäure wird die mit Aether erschöpfte alkalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure übersättigt, filtrirt und das Filtrat wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Die über Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung hinterlässt nach vorsichtigem, am besten im Vacuum auszuführenden Abdestilliren des Aethers die Oxysäure als dickes, gelbliches Oel. Die so gewonnene rohe Oxysäure besteht aus einem Gemenge von zwei geometrisch isomeren Oxysäuren und wenig Dimethylcyclohexencarbonsäure. Die Oxysäure zeigt grosse Neigung zur Lactonbildung. Beim Destilliren im Vacuum spaltet die eine Modification der Säure sehr leicht, die andere erst bei höherer Temperatur und langsam Wasser ab, unter Bildung von zwei verschiedenen Lactonen, von denen das eine flüssig (vermuthlich δ -Lacton), das andere fest (vermuthlich γ -Lacton) ist. Beide Lactone besitzen dieselbe Zusammensetzung $C_9H_{14}O_2$ und dieselbe Siedetemperatur (129 bis 131° bei 12 mm). — Die Ester der Dimethyloxycyclohexancarbonsäure können nach den üblichen Esterificirungsmethoden erhalten werden; besser stellt man sie dar durch Einwirkung des betreffenden Alkyljodids auf das Kaliumsalz der Säure. Der so gewonnene Aethylester $C_8H_{14}(OH)COOC_2H_5$ ist ein dickflüssiges, farbloses Oel vom Siedepunkt 144 bis 146° (16 mm). — Die durch Verseifen des reinen Esters mit alkoholischem Kali gewonnene Dimethyloxycyclohexancarbonsäure (Gemenge zweier geometrisch isomeren Modificationen) ist ein farbloses, zähes Oel, das sich in Wasser löst und in Sodalösung Permanganat in der Kälte nicht entfärbt. — Dimethyloxycyclohexancarbinol ist ein äusserst zähflüssiger, in Wasser leicht löslicher Sirup vom Siedepunkt 159 bis 161° (14 mm). Wie die Dimethyloxycyclohexancarbonsäure besteht auch das Oxycarbinol aus einem Gemenge zweier geometrisch isomeren Körper. Das rohe Oxycarbinol enthält daneben noch eine kleine Menge Dimethylcyclohexancarbinol und Dimethylcyclohexancarbinol und ein wenig nicht verseiften Dimethyloxycyclohexancarbonsäureäthylester, deren Säureester (Acetyl-, Benzoyl- u. s. w. Verbindung) Oele von angenehmem Blumengeruch bilden. — Beim Kochen mit Essig-

säureanhydrid bildet das Dimethyloxycyclohexancarbinol eine ölige Diacetylverbindung. Die Reduction des Dimethylcyclohexenoncarbonsäureesters zu Dimethylcyclooxycarbonsäure und Dimethylcyclooxyhexancarbinol verläuft nahezu glatt und von beiden Verbindungen bilden sich nahezu gleiche Mengen. — Trimethyloxycyclohexan-carbonsäure und Trimethyloxycyclohexancarbinol entstehen durch Reduction des gemäss Pat. 148 080 erhältlichen Trimethylcyclohexenoncarbonsäureesters. Die Reduction geschieht in derselben Weise, wie im 1. Beispiel beschrieben. Die Aufarbeitung der Reactionslösung und die Isolirung der Reactionsproducte erfährt hier insofern eine kleine Abänderung gegen dort, als das nach dem Abtreiben des Alkohols zurückbleibende, in Wasser schwer lösliche Oel neben Trimethyloxycyclohexancarbinol und kleinen Mengen Trimethylcyclohexen- und Trimethylcyclohexancarbinol noch bis zu 60 Proc. seines Gewichts des sehr schwer verseifbaren Trimethyloxycyclohexan-carbonsäureäthylesters enthält. Um die Carbinole hiervon zu trennen, wird das von der Lauge getrennte Oel mindestens einen Tag lang mit höchstconcentrirtem, alkoholischem Kali am Rückflusskühler gekocht oder einige Stunden mit alkoholischem Kali im Autoclaven auf 130 bis 150° erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Abtreiben des Alkohols mit Wasserdampf bleiben die Carbinole als gelbe, dicke Oelschicht zurück. Die weitere Aufarbeitung des Kolbeninhalts wie auch der ursprünglichen alkalischen Lauge geschieht so, wie im 1. Beispiel beschrieben. Die Mengen der durch Reduction des Trimethylcyclohexenoncarbonsäureesters entstehenden Trimethyloxycyclohexan-carbonsäure und des Trimethyloxycyclohexancarbinols stehen im Verhältniss von etwa 3 : 1. Auch hier treten die beiden Verbindungen in je einer Cis- und Trans-Form auf. — Die rohe Trimethyloxycyclohexan-carbonsäure ist ein farbloser, äussert zäher Sirup, der unzersetzt bei 176 bis 178° (8 mm) siedet. Auch diese Oxysäure besteht aus zwei geometrisch Isomeren, deren Isolirung gelang. — Die Cis-Trimethyloxycyclohexan-carbonsäure bildet farblose glänzende Prismen, die bei 141 bis 143° schmelzen und in Wasser und Benzol leicht löslich sind. Beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat geht die Säure in ein Lacton über, das aus Ligroïn in Blättchen krystallisirt. Schmelzpunkt 56 bis 57°. Siedepunkt 122 bis 123° (9 mm). Die Trans-Trimethyloxycyclohexan-carbonsäure bildet würfelähnliche glänzende Krystalle, die bei 151 bis 153° schmelzen. — Beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat geht die Säure in Trimethylcyclohexen-carbonsäure über. In Wasser und Benzol ist die Trans-Oxysäure schwer löslich. — Der Aethylester $C_9H_{16}(OH).COOC_2H_5$ (dargestellt aus dem Säuregemisch) ist ein dickflüssiges, farbloses, bei 150 bis 154° (17 mm) siedendes Oel. Beckmann'sche Lösung oxydirt den Ester glatt zu Trimethylketocyclohexan-carbonsäureester, ein dünnes, farbloses, bei 132 bis 133° (12 mm) siedendes Oel. Neben der Trimethyloxycyclohexan-carbonsäure entsteht in kleiner Menge Trimethylcyclohexen-carbonsäure, deren Aethylester ein dünnflüssiges, angenehm riechendes Oel vom Siedepunkt 95 bis 98° (12 mm) bildet. —

Trimethyloxycyclohexancarbinol ist ein äusserst zähflüssiger Sirup, der ebenfalls aus einem Gemenge zweier geometrisch isomeren Modificationen besteht. In Wasser ist die Verbindung mässig löslich. Siedepunkt 150 bis 155° bei 7 bis 8 mm. In geringer Menge entsteht neben dem Oxy-carbinol Trimethylcyclohexencarbinol und Trimethylcyclohexancarbinol. — Zur elektrolytischen Reduction von Trimethylcyclohexenoncarbonsäureester zu Trimethyloxycyclohexancarbonsäure werden 10 Th. Trimethylcyclohexenoncarbonsäureester in 100 Th. 5proc. Natronlauge unter Zusatz von Alkohol gelöst und unter Anwendung eines Diaphragmas und Durchleitung eines Kohlensäurestromes der Elektrolyse unterworfen. Der Alkohol wird dann mit Wasserdampf abgeblasen, die sodaalkalische Flüssigkeit ausgeäthert und nach dem Verjagen des Aethers zur Zerstörung von unverändertem Keto-ester das Oel 3 Stunden lang mit hochconcentrirtem, alkoholischem Kali gekocht. Nach dem Verjagen des Alkohols und Isophorons mittels Wasserdampf wird die alkalische Flüssigkeit angesäuert und durch Ausschütteln mit Aether die Oxysäure gewonnen. — In gleicher Weise lässt sich auch die Trimethylcyclohexenoncarbonsäure elektrolytisch zu Trimethyloxycyclohexancarbonsäure reduciren. — Die Ausbeute an Oxysäure ist in beiden Fällen wesentlich geringer als nach einer der anderen vorbeschriebenen Reductionsmethoden. — Die erhältlichen Oxycyclohexancarbonsäuren, Cyclohexencarbonsäuren, Oxycyclohexancarbinole, Cyclohexen- und Cyclohexancarbinole und deren Derivate sollen als Riechstoffe und als Vorproducte zur Darstellung von Riechstoffen Verwendung finden.

Zur Herstellung von Cyclohexencarbonsäuren und deren Estern entziehen die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 148 206) den nach dem Verfahren des Pat. 148 207 erhältlichen Oxycyclohexancarbonsäuren oder deren Estern direct oder indirect Wasser. Zur Darstellung von Dimethylcyclohexencarbonsäure



wird 1 Th. Dimethyloxycyclohexancarbonsäureester vom Siedepunkt 144 bis 146° bei 16 mm mit 1 Th. gepulvertem Kaliumbisulfat im Vacuum mehrere Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten versetzt man mit Wasser, hebt den öligen Dimethylcyclohexencarbonsäureester ab, trocknet ihn und reinigt ihn durch fractionirte Destillation im Vacuum. — Dimethylcyclohexencarbonsäureester ist ein farbloses, dünnflüssiges Oel von angenehmem Blumengeruch; Siedepunkt

89 bis 91° bei 12 mm. Die durch Verseifen mit alkoholischem Kali daraus gewonnene Dimethylcyclohexencarbonsäure ist ein dickes, in der Kälte krystallinisch erstarrendes Oel. — Derselbe Dimethylcyclohexencarbonsäureester wird erhalten, wenn man Dimethyloxycyclohexancarbonsäureester im Vacuum über Phosphorsäureanhydrid destillirt. — Zur Darstellung von Trimethylcyclohexencarbonsäure aus Trimethyloxycyclohexancarbonsäureester setzt man zu einer Lösung von 42 Th. Trimethyloxycyclohexancarbonsäureester vom Siedepunkt 150 bis 154° bei 17 mm in 100 Th. absolutem Aether nach und nach ein Gemisch von 14 Th. Phosphortrichlorid und 39 Th. Chinolin. Unter lebhafter Erwärmung scheidet sich salzsaures Chinolin krystallinisch aus unter Bildung des Phosphorigsäureesters vom Trimethyloxycyclohexancarbonsäureester, der im Aether gelöst bleibt. Die Lösung wird alsdann zur Zersetzung überschüssigen Phosphortrichlorids vorsichtig mit Eiswasser versetzt und die ätherische Schicht abgehoben. Letztere wird wiederholt mit Kochsalzlösung und schliesslich mit Sodalösung gewaschen und über entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt der Phosphorigsäureester als dickes, farbloses Oel zurück, das beim Erhitzen auf etwa 165 bis 185° im Vacuum glatt in phosphorige Säure und Trimethylcyclohexencarbonsäureester zerfällt, welcher überdestillirt. — Trimethylcyclohexencarbonsäureester ist ein farbloses, dünnflüssiges Oel vom Siedepunkt 95 bis 98° bei 13 mm. Die durch Verseifen mit alkoholischem Alkali daraus gewonnene Trimethylcyclohexencarbonsäure ist ein dickes, farbloses Oel, welches unzersetzt bei 140 bis 142° (15 mm) siedet und nach dem Erkalten langsam zur farblosen Krystallmasse erstarrt. — Zur Darstellung von Trimethylcyclohexencarbonsäure werden 100 Th. Trimethyloxycyclohexancarbonsäure vom Siedepunkt 176 bis 178° (8 mm) mit 50 Th. fein zerriebenem Kaliumbisulfat der Destillation im Vacuum aus dem Oelbade unterworfen. Bei 110 bis 130° (12 mm) gehen 80 Th. eines farblosen Oels über, das im Wesentlichen aus nahezu gleichen Theilen Lacton und Trimethylcyclohexencarbonsäure besteht. Letztere isolirt man durch Ausschütteln des Destillats mit verdünnter Natronlauge oder Sodalösung. Zur Reinigung wird die durch verdünnte Mineralsäure aus der alkalischen Lösung gefällte Säure im Vacuum destillirt.

Zur Darstellung von künstlichem Ylang-Ylangöl wird nach Schimmel & Cp. (D. R. P. Nr. 142 859) einem Gemisch aus Geraniol, Linalool und Essigsäureestern dieser Alkohole, p-Kresolmethyläther, Kadinen, Eugenol und Benzoësäuremethylester Benzylacetat hinzugesetzt. Zur Verfeinerung des Geruches werden diesem Gemisch noch weitere Stoffe hinzugefügt: Benzylalkohol, Benzoësäurebenzylester, Salicylsäuremethylester, Isoeugenolmethyläther, Eugenolmethyläther, Kreosol und Isoeugenol.

Zur Darstellung von künstlichem Cassieblüthenöl werden nach Schimmel & Cp. (D. R. P. Nr. 139 635) einem Gemisch

von Salicylsäuremethylester und Benzylalkohol Linolool, Geraniol, Terpeneol, Jonon, Iron und Cuminaldehyd zugesetzt. Zur Verfeinerung des Geruchs wird dieser Mischung noch Decylaldehyd oder Octaldehyd oder Nonylaldehyd zugefügt.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 150 170) setzt man, um ein dem natürlichen Cassieblüthenöl möglichst ähnliches Kunstproduct zu erhalten, einem Gemisch aus Salicylsäuremethylester und Benzylalkohol, Linalool, Geraniol, Terpeneol, Jonon, Iron und Cuminaldehyd, noch Anisaldehyd hinzu. Zur Verfeinerung ist dann ferner der Zusatz von Eugenol, Eugenolmethyläther und Benzaldehyd wichtig. — Zu einem Gemisch, bestehend aus 350 Th. Salicylsäuremethylester, 200 Th. Benzylalkohol, 80 Th. Linalool, 20 Th. Geraniol, 20 Th. Terpeneol, 20 Th. Jonon, 60 Th. Iron, 20 Th. Decylaldehyd, 30 Th. Cuminaldehyd, werden 200 Th. Anisaldehyd hinzugefügt. — Zu einem Gemisch, bestehend aus 300 Th. Salicylsäuremethylester, 200 Th. Benzylalkohol, 80 Th. Linalool, 20 Th. Geraniol, 20 Th. Terpeneol, 20 Th. Jonon, 60 Th. Iron, 20 Th. Decylaldehyd, 30 Th. Cuminaldehyd, 100 Th. Anisaldehyd, werden zur Verfeinerung 50 Th. Eugenol, 90 Th. Eugenolmethylester und 10 Th. Benzaldehyd hinzugefügt. — Durch Abänderung der Gewichtsverhältnisse und Fortlassung des einen oder anderen nur zur Geruchsverfeinerung dienenden Stoffes können Variationen im Geruch des Productes erzielt werden.

Zur Darstellung eines Riechstoffes wird nach E. Knövenagel (D. R. P. Nr. 156 115) der durch Piperidin nach Pat. 94 132 darstellbare Citrylidenacetessigester durch Erhitzen mit und ohne Zusatz von Wasser auf etwa 160° isomerisirt. 1 Th. dieses isomerisirten Citrylidenacetessigesters wird alsdann z. B. auf 5 bis 6 Th. 80proc. Schwefelsäure bei Temperaturen, die zweckmässig unter 0° gehalten werden, fliessen gelassen. Nach der in kurzer Zeit vor sich gegangenen Inversion wird die Masse auf Eis gegossen, mit Aether aufgenommen und im Dampfstrom destillirt. Der Riechstoff geht langsam über. Er wird vom Wasser getrennt und fractionirt. Alles von 150 bis 190° bei 12 mm Druck Uebergehende kann als Riechstoff verwendet werden. — Die gleiche Umwandlung des Esters in den Riechstoff kann auch durch andere Säuren erfolgen. Sie erfolgt auch durch Addition von Halogenwasserstoff an den Ester und Wiederabspaltung desselben nach bekannten Methoden, z. B. mit Soda oder Kalilauge. — In 1 Th. des isomerisirten Citrylidenacetessigesters lässt man unter guter Kühlung 2 Th. einer 16proc. Eisessigbromwasserstoffsäure oder entsprechend abgeänderte Mengen einer andersprocentigen Säure fliessen. Nach einigem Stehen entfernt man den Eisessig durch Wasser und Sodalösung. Das zurückbleibende Hydrobromid liefert beim Kochen mit Alkalien, Erdalkalien, tertiären organischen Basen u. s. w. oder alkalisch reagirenden Salzen, z. B. mit verdünnter Kalilauge oder Sodalösung, einen Riechstoff, welcher dem Geruch nach identisch mit dem durch Invertiren mit Schwefelsäure erhaltenen Product ist.

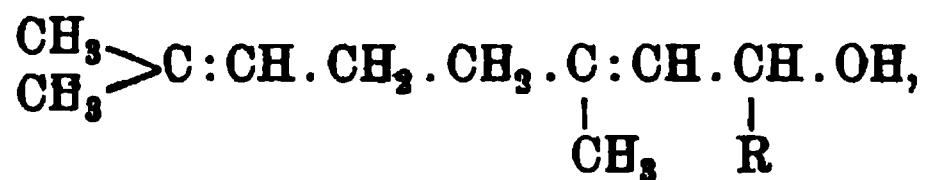
Zur Darstellung von Condensationsproducten aus aliphatischen Aldehyden und negativ substituirten Essigsäuren bewirkt E. Knövenagel (D. R. P. Nr. 156 560) die Condensation der Aldehyde mit den negativ substituirten Essigsäuren der Formel $X \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ durch eine zur Neutralisation der Säuren unzureichende geringe Menge von Ammoniak oder primären oder secundären Aminen. Die so darstellbaren Säuren sollen zur Gewinnung von Riechstoffen und zu anderen technischen Zwecken dienen. — Es werden 86 Th. Valeraldehyd mit 104 Th. Malonsäure und 2 Th. Piperidin etwa 8 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluss gelinde erwärmt. Alsdann spaltet man bei erhöhter Temperatur Kohlensäure ab und fractionirt im Vacuum. Bei 127 bis 132° unter 25 mm Druck geht δ -Methylpenten- α -carbonsäure über (bestehend aus einem Gemenge der Säuren der α - und β -Pentenreihe). Dieselbe Säure bildet sich auch mit Aethylamin, Diäthylamin, Valerylidenbispiperidin, Valerylidenbisdiäthylamin und anderen. — 86 Th. Valeraldehyd werden mit 208 Th. Malonsäure und 2 Th. Piperidin etwa 10 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluss erhitzt. Bei dem nachfolgenden Erhitzen im Vacuum findet zunächst Kohlensäureabspaltung statt und dann destillirt bei 205 bis 210° unter 15 mm Druck β -Isobutylglutarsäure, die im reinen Zustande bei 48° schmilzt. — 86 Th. Valeraldehyd werden mit 85 Th. Cyanessigsäure und 2 Th. Piperidin etwa 4 Stunden auf dem Wasserbade gelinde erhitzt. Das Reactionsproduct erstarrt direct zu α -Cyan- δ -methyl- α -penten- α -carbonsäure vom Schmelzpunkte 53°. — Oder 86 Th. Valeraldehyd werden mit 170 Th. Cyanessigsäure und 2 Th. Piperidin etwa 15 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten krystallisirt α - α -Dicyan- β -isobutylglutarsäure, welche im reinen Zustande bei 162° schmilzt. — 114 Th. Oenanthol und 114 Th. Malonsäure werden mit etwa 2 g Piperidin (oder Aethylamin oder Ammoniak) etwa 12 Stunden auf 100° erwärmt. Im Vacuum destillirt alsdann, nach Abspaltung von Kohlensäure, Nonylensäure bei etwa 173° unter 20 mm Druck. — Werden 114 Th. Oenanthol mit 170 Th. Cyanessigsäure unter Zusatz von etwa 3 g Piperidin 20 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, so entsteht α - γ -Dicyan- β -hexylglutarsäure, welche auf Zusatz von Aether erstarrt. Schmelzpunkt 142°. Wird die Reaction bei Zimmertemperatur oder wenig darüber vorgenommen, so bleibt auch bei den Condensationen mit Malonsäure die Kohlensäureentwicklung aus und es werden Alkylidenmalonsäuren erhalten. — 152 Th. Citral und 104 Th. Malonsäure werden mit so viel Essigäther, Benzol oder einem anderen geeigneten Lösungsmittel versetzt, dass die Malonsäure bei Zimmertemperatur gelöst bleibt. Durch Zusatz von etwa 2 g Piperidin oder Diäthylamin tritt bei Zimmertemperatur Condensation zu Citrylidenmalonsäure ein, vom Schmelzpunkt 186°.

Zur Darstellung von Alkyläthern eines aromatischen Alkohols lassen die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer

& Cp. (D. R. P. Nr. 154 658) auf die Magnesiumhalogenbenzyl-Aetherdoppelverbindungen Halogenmethylalkyläther vom Typus: (Halogen).CH₂.O.(Alkyl) einwirken. In einem mit Rückfluss und Rührwerk versehenen Apparate fügt man zu 240 Th. Magnesiumspänen allmählich unter beständigem Umrühren 1265 Th. Benzylchlorid, welche mit 1500 Th. wasserfreien Aethers verdünnt sind. Unter spontaner Erwärmung löst sich das Metall fast völlig. Zu der Lösung des Benzylchloridmagnesiums in Aether lässt man langsam und unter Rühren und Kühlen 805 Th. Monochlormethyläther, verdünnt mit 1000 Th. trockenen Aethers, laufen. Der Process vollzieht sich unter Erwärmung, indem sich das gebildete Chlormagnesium als grauer Niederschlag ausscheidet. Dieser wird durch Wasser unter Zusatz von Säure in Lösung gebracht. Dann wird die ätherische Schicht abgehoben, abermals gewaschen, getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. In guter Ausbeute wird der neue Aether isolirt. Er siedet bei gewöhnlichem Drucke unzersetzt. Siedepunkt 187 bis 188° und bildet ein farbloses Oel von starkem, angenehmem Geruche. — Zu 240 Th. Magnesiumspänen, welche sich in einem mit Rückfluss und Rührwerk versehenen Apparate befinden, fügt man allmählich unter beständigem Umrühren eine Mischung von 1265 Th. Benzylchlorid mit 1500 Th. wasserfreiem Aether. Das Metall löst sich fast völlig auf. Zu der so gewonnenen Lösung des Benzylchloridmagnesiums in Aether lässt man darauf langsam und unter Rühren und Kühlen 1720 Th. Monojodmethyläther, verdünnt mit 2000 Th. trockenen Aethers, laufen, wobei sich unter Erwärmung das Chlorjodmagnesium als grauer Niederschlag ausscheidet. Es wird darauf, wie im 1. Beispiel, aufgearbeitet und der Methyläther des Toluyalkohols in der dort angegebenen Weise in guter Ausbeute isolirt. — Zu der Magnesiumbrombenzylätherdoppelverbindung, welche in bekannter Weise aus 48 Th. Magnesium und 342 Th. Benzylbromid, verdünnt mit 500 Th. Aether, gewonnen wird, fügt man 189 Th. Chlormethyläthyläther der Formel Cl.CH₂.O.C₂H₅. — Die Aufarbeitung erfolgt nach den Angaben des 1. Beispiels. Der neue Aethyläther des o-Toluyalkohols ist ein farbloses, intensiv nach Blumen riechendes Oel, welches bei 202 bis 203° siedet. — Oder man bereitet sich, wie in Beispiel 1 beschrieben, aus 24 Th. Magnesium, 126,5 Th. Benzylchlorid und 150 Th. trockenem Aether eine Lösung von Benzylchloridmagnesium. Zu dieser fügt man 136,5 Th. Chlormethylamyläther der Formel Cl.CH₂.O.C₅H₁₁. Auch hier wird nach den Angaben des 1. Beispiels aufgearbeitet. Der neue Amyläther des o-Toluyalkohols ist ein farbloses Oel von stark aromatischem Geruche, welches unter 15 mm Druck bei 124° siedet. — Ganz analog verläuft der Process, wenn Benzyljodid Verwendung findet oder an Stelle der in den Beispielen genannten Halogenäther andere analoge Aether, wie z. B. Halogenmethylpropyl- oder -benzyläther, verwendet werden. — Die neuen Producte sollen als Riechstoffe bez. als Zwischenproducte für pharmaceutische Zwecke verwendet werden.

Die Darstellung von Pseudojonon durch Condensation von Citral mit Aceton unter Ausschluss von Wasser geschieht nach Angabe derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 147 839) durch Anwendung eines Alkalamids als Condensationsmittel. — In ein Gemisch, hergestellt aus 200 Th. Citral und 200 Th. Aceton, unter Zusatz eines geeigneten Lösungsmittels, wie Benzol, Aether o. dgl., werden 3 Th. fein gepulvertes Natriumamid in kleineren Portionen eingetragen, zweckmässig unter öfterem Kühlen mit Eiswasser, damit die Reaction nicht zu heftig wird, sondern bei gewöhnlicher Temperatur verläuft. Ist alles Natriumamid zugesetzt, so lässt man das Gemenge unter häufigerem Umschütteln noch 2 bis 3 Stunden stehen, gibt dann Wasser und Aether hinzu, säuert schwach an, wäscht mit Wasser nach, trocknet und fractionirt unter vermindertem Druck. Die Fraction von 140 bis 160° bei 15 mm Druck ist das Pseudojonon. Sie wird besonders aufgefangen und durch Durchleiten eines Dampfstromes von anhaftendem Citral befreit.

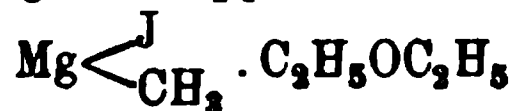
Zur Darstellung der α -Alkyl- oder Arylgeraniole vom Typus:



lassen die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 153 120) Citral auf die bekannten Halogenalkyl- oder Halogenaryl-Magnesium-Doppelverbindungen einwirken und zersetzen die so gebildeten Halogenmagnesiumverbindungen mit Wasser oder verdünnten Säuren. Zu 240 g Magnesiumspänen gibt man in einem geeigneten, mit Rührwerk, Rückflusskühler und Zutropfvorrichtung versehenen Apparate unter beständigem Umrühren und bei guter Kühlung eine Lösung von 1090 g Bromäthyl in wasserfreiem Aether. Unter lebhafter Reaction erfolgt Lösung des Metalls in der Form seiner Doppelverbindung. Zu der so erhaltenen Lösung lässt man (gleichfalls bei sorgfältiger Kühlung und unter beständigem Umrühren) 1400 g Citral, verdünnt mit der nöthigen Menge Aether, zutropfen. Alsdann bleibt die Mischung einige Zeit stehen, und schliesslich wird die nunmehr darin enthaltene Brommagnesiumverbindung des α -Aethylgeraniols, durch vorsichtiges Zufügen von Eiswasser, unter Zusatz einer geeigneten Säure, wie z. B. verdünnter Essigsäure, in den freien Alkohol übergeführt. Die Aetherlösung trocknet man dann über frisch geglühtem Natriumsulfat, destillirt den Aether ab und fractionirt im starken Vacuum. Bei 120° unter 14 mm Druck geht das neue Carbinol, α -Aethylgeraniol, über; dasselbe hat Rosen-geruch. Sehr glatt verläuft die Reaction auch dann, wenn man nach der Zersetzung mit Eiswasser zwecks Isolirung des Alkohols das Gemisch direct der Wasserdampfdestillation unterwirft. — Ersetzt man in diesem Beispiel das Bromäthyl durch die äquimoleculare Menge eines anderen geeigneten Halogenalkyls oder Halogenaryls, wie z. B. Jodmethyl, Brom-

methyl, Jodäthyl, Brombenzol, Jodbenzol u. s. w., so erhält man in entsprechender Weise die anderen α -substituirten Geraniola. — Das α -Methylgeraniol ist eine wasserhelle Flüssigkeit, welche unter 12 mm Druck bei 112 bis 113° siedet; das α -Phenylgeraniol stellt ein schwachgelbes Oel von starkem Lichtbrechungsvermögen dar, dessen Siedepunkt bei 175 bis 176° unter 12 mm Druck liegt. Die neuen Verbindungen sollen in der Parfümerie und als Zwischenproducte zur Darstellung anderer Riechstoffe Verwendung finden.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 154 656) können auch concentrirte schwache Säuren verwendet werden. Zu 240 g Magnesiumspänen gibt man in einem geeigneten, mit Rührwerk, Rückflusskühler und Zutropfvorrichtung versehenen Apparate unter beständigem Umrühren und bei guter Kühlung eine Lösung von 1090 g Bromäthyl in wasserfreiem Aether. Unter lebhafter Reaction erfolgt Lösung des Metalles. Zu der so erhaltenen Lösung lässt man (gleichfalls bei sorgfältiger Kühlung und unter beständigem Umrühren) 1400 g Citral, verdünnt mit dem nöthigen Quantum Aether, zutropfen. Alsdann bleibt die Mischung einige Zeit stehen, und schliesslich wird die nunmehr darin enthaltende Brommagnesiumverbindung des α -Äthylgeraniols unter Eiskühlung durch vorsichtiges Zufügen einer gesättigten Weinsäurelösung in den freien Alkohol übergeführt. Die Aetherlösung trocknet man dann über frisch geglühtem Natriumsulfat, destillirt den Aether ab und fractionirt im starken Vacuum. Bei 120° unter 14 mm Druck geht das neue Carbinol, α -Äthylgeraniol, über. — Oder man bereitet in der angegebenen Weise aus 48 g Magnesiumspänen, 248 g Jodmethyl und 400 g wasserfreiem Aether eine Lösung der Doppelverbindung



und lässt dazu unter Kühlen und Rühren 280 g Citral, verdünnt mit 300 g trockenem Aether zutropfen. Man lässt 24 Stunden stehen und versetzt darauf die so erhaltene klare Lösung des α -Methylgeranioljodmagnesiums unter Kühlen und Rühren mit 120 g wasserfreier Essigsäure, gelöst in 400 g trockenem Aether, wobei sich das Magnesiumdoppelsalz $\text{Mg} \cdot \text{J} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ als ein dicker, gelbweisser Niederschlag abscheidet, während sich das α -Methylgeraniol im Aether löst. Der Niederschlag wird abgesaugt und aus dem Filtrat das α -Methylgeraniol durch Destillation mit Wasserdampf isolirt. Es ist ein farbloses Oel, das bei 112 bis 113° unter 12 mm Druck siedet.

Zur Darstellung eines wohlriechenden Sesquiterpenalkohols unterwerfen Haarmann & Reimer (D. R. P. Nr. 149 603) Moschuskörneröl, Lindenblüthenöl oder Akazienblüthenöl am besten nach vorhergehender Verseifung der fractionirten Destillation oder mit Säureanhydriden und spalten die entstehenden Ester durch Verseifung in die entsprechende Säure und den Sesquiterpenalkohol (Farnesol). — Moschuskörneröl wird in Lösung von verdünntem Alkohol mit dem anderthalbfachen Gewicht der seinem Estergehalt entsprechenden Menge

Natriumhydrat oder Kaliumhydrat am Rückflusskühler verseift. Das Ende der Operation erkennt man daran, dass der eigenthümliche Geruch des Oeles verschwunden ist. Man siedet alsdann den Alkohol im Dampfstrom ab, verdünnt den Rückstand mit Wasser und schüttelt die rückständige Masse mit einem beliebigen Extractionsmittel aus. Man kann auch die Verseifungsproducte direct mit Wasserdampf übertreiben und das Oel auf bekannte Weise aus dem Destillat isoliren. — Das so erhaltene Rohproduct wird nun entweder durch fractionirte Destillation gereinigt oder nach dem Trocknen durch Einwirkung von Säureanhydriden in schwerflüchtige oder saure Ester verwandelt. Diese lassen sich auf bekannte Weise reinigen und durch Verseifung alsdann wieder in die Säure und den reinen Alkohol spalten. — Es werden z. B. 100 Th. Rohfarnesol, 100 Th. Benzol und 60 Th. Phtalsäureanhydrid etwa 2 bis 5 Stunden auf etwa 100 bis 125° erhitzt, die Masse mit Wasser und einem geringen Ueberschuss Natronlauge in Lösung gebracht, diese alkalische Flüssigkeit wiederholt mit einem Extractionsmittel ausgezogen und dann nach Zusatz überschüssigen Alkalis im Dampfstrom gespalten. Der ins Destillat gehende Alkohol wird isolirt und durch fractionirte Destillation weiter gereinigt. Man fängt die unter 10 mm Druck zwischen 155 und 165° (uncorr.) siedenden Antheile gesondert auf. Aus den Rückständen lassen sich durch Wiederholung der Operation noch weitere Mengen des Alkohols gewinnen. — Das reine Farnesol bildet ein fast farbloses Oel, welches bei 10 mm um 160° (uncorr.) siedet, bei 18° ein spec. Gew. von etwa 0,885 und einen Brechungsindex n_D 1,488 zeigte. Die Analyse lässt auf die Formel eines Sesquiterpenalkohols $C_{15}H_{26}O$ schliessen. — Das Farnesol hat einen feinen und sehr haltbaren blumigen Geruch und soll sowohl selbst als Riechstoff verwerthet werden, als auch als Ausgangsmaterial für die Herstellung seiner Ester dienen.

Herstellung synthetischer Blumengerüche. Obwohl nach Haarmann & Reimer (D. R. P. Nr. 150 501) der Geruch des Farnesols so zart ist, dass er anscheinend durch andere Riechstoffe nahezu verdeckt wird, übt doch ein Zusatz dieses Stoffes zu anderen Riechstoffen die Wirkung aus, dass letztere dadurch nicht nur anhaftender werden und weniger schnell verfliegen, sondern dass ihr Geruch auch einen volleren und vor allem mehr lieblichen und blumigen Charakter erhält. Dies kommt besonders in Betracht bei der Herstellung künstlicher Riechstoffe, welche aus Mischungen mehrerer, zum Theil auf chemischem Wege hergestellter Bestandtheile bestehen. Von grösstem Werth ist das Farnesol bei der Herstellung künstlicher Blumengerüche, welche der Reihe der Flieder-, Akazien-, Maiglöckchen-, Lindenblüthen- und ähnlicher Gerüche angehören. Durch den Zusatz des Farnesols erhält die Mischung der bisher zur Darstellung künstlicher Blumengerüche benutzten Stoffe erst einen den natürlichen Blütenölen täuschend ähnlichen Geruch. — Auch bei solchen Riechstoffmischungen, deren Charakter durch eine oder mehrere starkriechende Bestandtheile bedingt wird, z. B. Neroliöl,

Ylang-Ylangöl, ist ein Zusatz von Farnesol vortheilhaft. Da in diesen Mischungen der Eigengeruch des Farnesols sich nicht vordrängt, so wird er den durch die anderen Riechstoffe bedingten Geruchscharakter nicht verändern, demselben vielmehr lediglich einen höheren Grad von Natürlichkeit und eine blumige Nüance verleihen. Man kann aus diesen Gründen das Farnesol in fast allen Parfümmischungen verwenden. — Endlich kann das Farnesol auch dazu dienen, die natürlichen, ätherischen Oele, oder die auf verschiedene Weise aus wohlriechenden Blüthen hergestellten Pomaden und Extraits, z. B. Extrait de Cassie, de Tuberose, Jasmin u. s. w., zu verstärken und zu verbessern. Als Bestandtheile des künstlichen Cassieblüthenöles sind bisher folgende Substanzen bekannt: Salicylsäuremethylester, Benzylalkohol, Linalool, Geraniol, Terpeneol, Jonon, Iron, Decylaldehyd, Cuminaldehyd. Die aus diesen Stoffen zusammengesetzte Mischung zeigt noch eine wesentliche Verschiedenheit von dem natürlichen Blüthenöle. Diese Verschiedenheit wird nun durch einen Zusatz von Farnesol, welches einen wesentlichen Bestandtheil des natürlichen Oeles bildet, auf ein weit geringeres Maass herabgedrückt. Man kann daher ein künstliches Cassieblüthenöl zum Beispiel nach folgender Vorschrift herstellen:

550 Th.	Salicylsäuremethylester,
200 „	Benzylalkohol,
200 „	Farnesol,
80 „	Linalool,
12 „	Geraniol,
28 „	Terpeneol,
20 „	Jonon,
60 „	Iron,
20 „	Decylaldehyd,
30 „	Cuminaldehyd.

Künstliches Maiglöckchenöl.

50 Th.	Geraniol (oder Geraniumöl),
30 „	Zimmtalkohol,
20 „	Farnesol,
2 „	α -Jonon,
1 „	Benzaldehyd.

An Stelle des reinen Farnesols kann man in vielen Fällen auch den rohen Alkohol verwenden, welchen man durch Verseifen der zur Darstellung desselben dienenden Oele, z. B. des Moschuskörneröles erhält.

Zur Darstellung von vier isomeren Methyljononen behandeln Haarmann & Reimer (D. R. P. Nr. 150 827) die gemäss Pat. 75 120, 75 062, 127 424 und 133 758 aus Methyläthylketon erhältlichen Producte mit schwachsaurer Bisulfitlösung und verarbeiten sowohl die Lösung als auch das ungelöste Oel für sich in üblicher Weise auf die α - und β -Isomeren. 100 Th. des z. B. nach Pat. 127 424 (J. 1902, 125) durch Inversion mit concentrirter Phosphorsäure dargestellten α -Methyljonons werden 2 Tage mit 400 Th. einer annähernd neutralisirten käuflichen Natriumbisulfitlösung gekocht. Man trennt dann die ungelösten

Theile von der Bisulfitlösung durch Ausäthern oder auf sonst bekannte Weise, treibt durch die wässrige Lösung einen Dampfstrom zur Spaltung der gebildeten β -Verbindung und zersetzt die Lösung alsdann durch Soda oder Natriumlauge gemäss Pat. 106 512 (J. 1899, 664). Die beiden getrennten Bestandtheile des α -Methyljonons, d. h. sowohl das bei der Behandlung mit Bisulfit ungelöst bleibende, wie das durch Zersetzung der Hydrosulfonsäureverbindung erhaltene α -Methyljonon werden auf übliche Weise durch Destillation im Vacuum oder im Dampfstrom gereinigt. Eine weitere Reinigung kann durch Ueberführung der Ketone in Condensationsproducte mit substituirten Ammoniaken (Semicarbazone, Hydrazonbenzolsulfosäuren u. s. w.) erfolgen, welche auf bekannte Weise gereinigt und wieder gespalten werden. Auf diese Weise werden folgende zwei α -Methyljonone erhalten: α -Methyljonon a, in Bisulfit leichter löslich. Sp. 15 mm 137 bis 142° (uncorr.). Spec. Gew. bei 20° etwa 0,927. Refraction n_D bei 20° etwa 1,5009, — Semicarbazon des α -Methyljonon a F. 144°. α -Methyljonon b, in Bisulfit schwerer löslich. Sp. 15 mm 135 bis 140° (uncorr.). Spec. Gew. bei 20° etwa 0,931. Refraction n_D bei 20° etwa 1,5003. Semicarbazon des α -Methyljonon b F. 202°. — In derselben Weise wie das α -Methyljonon kann auch das nach den genannten Pat. dargestellte β -Methyljonon in zwei Isomere zerlegt werden. Man erhält so: β -Methyljonon a, in Bisulfit leichter löslich. Sp. 15 mm 145 bis 151° (uncorr.). Spec. Gew. bei 20° etwa 0,935. Refraction n_D bei 20° etwa 1,5097. Semicarbazon des β -Methyljonon a F. 138 bis 139°. — β -Methyljonon b, in Bisulfit schwerer löslich. Sp. 15 mm 135 bis 140° (uncorr.). Spec. Gew. bei 20° etwa 0,936. Refraction n_D bei 20° etwa 1,5073. Semicarbazon des β -Methyljonon b F. 175 bis 176°. — Verwendet man als Ausgangsmaterial die nach dem Verfahren der Pat. 75 120 und 75 062 gewonnenen, aus sämtlichen vier Isomeren bestehenden Methyljonone, so bleibt bei dem beschriebenen Verfahren ein Gemisch von α -Methyljonon b und β -Methyljonon b ungelöst, welche sich durch fractionirte Krystallisation ihrer Condensationsproducte mit substituirten Ammoniaken trennen lassen. Durch Spaltung der in Lösung gegangenen Hydrosulfonsäureverbindung nach dem Verfahren des Pat. 106 512 gewinnt man auch hier das α -Methyljonon a und das β -Methyljonon a. — Eine weitere Abänderung des beschriebenen Verfahrens kann in der Weise erfolgen, dass das Pseudomethyljonon der beschriebenen Einwirkung einer schwachsauren Bisulfitlösung unterworfen und dadurch ebenso wie die Methyljonone in zwei isomere Bestandtheile, Pseudomethyljonon a (in Bisulfit leichter löslich) und Pseudomethyljonon b (in Bisulfit schwerer löslich), zerlegt wird.

Zur Darstellung von Homologen des Pseudojononhydrats lässt P. Coulin (D. R. P. Nr. 150 771) auf Homologe des Pseudojonons in der Kälte concentrirte Säuren, vorzugsweise Mineralsäuren, in einer Menge einwirken, welche geringer ist als die zur Darstellung der Homologen des Jonons erforderliche Säuremenge. — 51 Th. Methylpseudojonon (spec. Gew. 0,896 bei 20°), gewonnen durch Con-

condensation des Citrals mit Methyläthylketon unter Anwendung von Condensationsmitteln, wie Natriumäthylat, Natriumperoxyd, Natriumamid, werden in einer Kältemischung abgekühlt und dazu 117 Th. 84proc. Phosphorsäure allmählich unter Umrühren hinzugefügt. Die Mischung wird 5 Stunden lang bei etwa 0° gelassen und dann das Ganze auf ein Gemenge von Eis und Wasser gegossen. Nach dem Trennen und Auswaschen des dicken Oeles mit Natriumcarbonat, u. U. unter Anwendung von Benzol, um die Trennung zu erleichtern, werden die wenigen flüchtigen Theile mit Wasserdampf verjagt und der Rückstand im Vacuum destillirt. Das so gewonnene Methyl-Pseudojononhydrat besitzt ein spec. Gew. von 0,950 bei 20° und siedet bei 186 bis 192° (uncorr.) unter 12,5 mm Druck; sein Semicarbazon ist zum grössten Theile ölig. — 140 Th. Schwefelsäure von 68 Proc. werden allmählich unter Umrühren zu 103 Th. Methylpseudojonon vom spec. Gew. 0,896 unter Kühlung mit einem Kältegemisch hinzugefügt. Man lässt darauf 2 Stunden in Berührung, giesst die Mischung auf Eis und verfährt wie oben. — Wenn in den angeführten Beispielen das Methylpseudojonon vom spec. Gew. 0,896 bei 20° durch ein Methylpseudojonon ersetzt wird, welches durch die Condensation von Citral und Methyläthylketon vermittels einer schwachen Lösung von Aetznatron gewonnen ist, ein spec. Gew. von etwa 0,912 bei 20° besitzt und aus einer Mischung von mehreren Ketonen besteht, so besitzt das so gewonnene Hydrat ein spec. Gew. von 0,956 bei 20° und siedet bei 185 bis 195° (uncorr.) unter 13,5 mm Druck; dies Hydrat gibt ein schön krystallisirtes Semicarbazon vom Schmelzpunkt 193°. — Oder man giesst langsam 130 g Schwefelsäure von 68 Proc. in 100 g Aethylpseudojonon vom spec. Gew. 0,913 bei 20°, welches durch Condensation von Citral mit Methylpropylketon in Gegenwart von Natronlauge entstanden ist und sich in einem Kältegemisch befindet. Man lässt einige Stunden in Berührung, giesst die Mischung auf Eis und verfährt wie oben. — Das so gewonnene Aethylpseudojononhydrat bildet eine dicke Flüssigkeit, welche bei 198 bis 205° unter 17,5 mm Druck siedet und ein spec. Gew. von 0,950 bei 20° besitzt. — Die Homologen des Pseudojononhydrats sollen als Ausgangsmaterialien für die Darstellung von Riechstoffen verwendet werden.

Zur Darstellung der Cyclocitrylidenessigsäure und deren Derivate behandelt A. Verley (D. R. P. Nr. 153 575) Citrylidenessigsäure oder deren Derivate mit einem Gemisch von concentrirter Phosphorsäure und Schwefelsäure. — 1 k Citrylidenessigsäure wird mit 10 k sirupöser Phosphorsäure, die 8 Proc. concentrirte Schwefelsäure enthält, in innige Berührung gebracht. Man schüttelt beispielsweise die Mischung mehrere Stunden oder rührt sie gut um. Es tritt Wärmeentwicklung ein. Man hält die Temperatur vortheilhaft auf 35°. Wenn die Umlagerung zu Ende ist, isolirt man die gebildete cyclische Verbindung. Man gibt z. B. zu der Reaktionsmasse Wasser, erschöpft mit Aether, verdampft den Aether aus der von Wasser getrennten ätherischen Lösung und destillirt den verbleibenden Rückstand im Vacuum. Die

reine Cyclocitrylidenessigsäure bildet einen dicken Sirup, der nach einiger Zeit, z. B. beim Aufbewahren nach einigen Monaten, krystallisirt. Die Säure ist geruchlos. Die Ester der Säure und das Nitril der Cyclocitrylidenessigsäure werden in der gleichen Weise wie die Cyclocitrylidenessigsäure auch unter Innehaltung der gleichen Mengenverhältnisse dargestellt. — Der Methylester der Cyclocitrylidenessigsäure wird aus dem Methylester der Citrylidenessigsäure $C_{13}H_{20}O_2$, der nach der von Verley (Bull. chim. 1899, 4157) angegebenen allgemeinen Methode durch Einwirkung von gleichen Mol. saurem Malonsäuremethylester, Pyridin und Citral bei 100° erhalten wird, gewonnen. Der Methylester der Cyclocitrylidenessigsäure ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Resedageruch (Sdpkt. 138° bei 17 mm). Der Aethylester der Cyclocitrylidenessigsäure $C_{14}H_{22}O_2$ siedet bei 141° unter 17 mm Druck und besitzt Veilchengenuch. Das Nitril der Cyclocitrylidenessigsäure ist eine hellgelbe Flüssigkeit, welche bei 141° unter 17 mm Druck siedet. Der sehr kräftige Geruch erinnert etwas an den Geruch von Jonon. Die homologen Ester stellen gleichfalls farblose Flüssigkeiten von Blumengeruch dar. Die Säure kann nach den üblichen Methoden verestert werden, andererseits entsteht aus den Estern oder dem Nitril durch Verseifung die Cyclocitrylidenessigsäure.

Verwendung des Salicylsäurebenzylesters als Fixateur in der Parfümerie. Die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 144 002) setzt zum Fixiren des Geruches bei der Zusammenstellung von Parfüms sowie bei der Herstellung parfümirter Waaren den Substanzen Salicylsäurebenzylester zu.

Zur Darstellung von Vanillin und analogen, eine freie Phenolgruppe enthaltenden aromatischen Aldehyden behandelt E. Froger-Delapierre (D. R. P. Nr. 150 981) eine Allyl- oder Propenylseitenkette enthaltende Phenole oder deren Substitutionsproducte mit freier Phenolgruppe in Gegenwart von Terpenen, Sesquiterpenen o. dgl. mit Sauerstoff. — Ein von nitrosen Verbindungen und Kohlensäure befreiter Luftstrom wird durch Terpentinöl geleitet, welches je nach dem Grade seiner Dickflüssigkeit auf 30 bis 35° erwärmt ist. Darauf wird der Strom durch eine geeignete, auf 80 bis 90° gehaltene Colonne mit geheizten Platten, an denen sich die Dämpfe stossen, und alsdann über eine flache Schicht von Isoeugenol geleitet, welche auf etwa 100° gehalten wird. Diese Geschwindigkeit beträgt dabei 125 l wirksame Luft in der Stunde, und die Dauer der Operation richtet sich nach der Menge des darzustellenden Vanillins, welche bei erstmaliger Einwirkung bis zu 42 Proc. betragen kann. Die Isolirung des Vanillins kann in bekannter Weise mit Hilfe der Bisulfitverbindung erfolgen. — Bei der Oxydation von Verbindungen, welche die Allylgruppe enthalten, kann genau in derselben Weise verfahren werden. Doch hat es sich als vortheilhaft erwiesen, an Stelle von Luft ein stickstofffreies Gemisch von $\frac{1}{3}$ Sauerstoff und $\frac{2}{3}$ Kohlensäureanhydrid zu verwenden. Ausserdem ist es zweckmässig, die zu oxydirende Verbindung neutral oder schwach

alkalisch zu halten. Das nicht zur Wirkung gelangte Gasgemisch kann immer wieder mittels einer Pumpe o. dgl. durch das Terpen geleitet werden. — Ausser dem Terpentinöl (Pinen) können alle der Terpenreihe angehörigen Verbindungen von der allgemeinen Formel $(C_8H_8)_n$ benutzt werden, da sie den Sauerstoff in gleicher Weise activiren, wie z. B. venetianisches Terpentin, Kanadabalsam, Burgunderpech, Destillationsrückstände des Terpentins, gewisse Harze, Myrcen, Terpinen, Cedren, Metaterebenten, Tetraterpen u. dgl.

Zur Darstellung von chlorfreiem, festem Camphen lässt die Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) (D. R. P. Nr. 153 924) Basen auf Pinenchlorhydrat bei Gegenwart von Alkalisalzen höherer Fettsäuren, insbesondere von Seifen jeglicher Art, in wässriger Lösung einwirken. 10 k Pinenchlorhydrat werden mit 10 k Kaliseife (Schmierseife), 4 k Natronhydrat und 5 k Wasser 20 Stunden lang auf 210 bis 220° in einem Autoclaven erhitzt. Nach dem Erkalten wird angesäuert und das gebildete Camphen, das in der Kälte erstarrt und sich als chlorfrei erweist, mit Dampf abgetrieben. — 10 k Pinenchlorhydrat werden mit 5,3 k Ammoniakseife (stearinsaures Ammoniak) und 5 k wässrigem Ammoniak 20 Stunden lang auf 210° erhitzt, worauf das Reactionsproduct wie oben gereinigt wird. Das erhaltene Camphen ist vollkommen chlorfrei. — Zweckmässiger ist es noch, nicht die fertige Ammoniakseife anzuwenden, sondern einen Ueberschuss von wässrigem Ammoniak mit Stearinsäure zusammenzubringen, in vorliegendem Falle 6 k wässriges Ammoniak vom spec. Gew. 0,910 und 5 k Stearinsäure, wobei sich stearinsaures Ammoniak bildet und ein Ueberschuss von Ammoniak für die Einwirkung auf das Pinenchlorhydrat verbleibt. — Unter Anwendung anderer Basen vollzieht sich der Process in analoger Weise. In allen Fällen erhält man chlorfreies Camphen.

Die Darstellung von chlorfreiem, festem Camphen geschieht nach derselben Chemischen Fabrik (D. R. P. Nr. 154 107) durch Erhitzen von Pinenchlorhydrat (Bornylchlorid) bez. Pinenbromhydrat oder Pinenjodhydrat mit Basen der aliphatischen Reihe, insbesondere secundären Basen, oder mit cyklischen Alkylenimiden. — 100 Th. Pinenchlorhydrat (Bornylchlorid) vom F. 125° werden mit 107 Th. einer wässrigen 33proc. Lösung von Methylamin und 400 Th. absolutem Alkohol 8 Stunden lang auf 210° erhitzt. Alsdann wird zur Bindung der überschüssigen Base mit Schwefelsäure angesäuert, der Alkohol abdestillirt und das Camphen mit Dampf abgetrieben. Es erstarrt in der Kälte und erweist sich als vollkommen chlorfrei. — 100 Th. Pinenchlorhydrat werden mit 52 Th. Dimethylamin, gelöst in 600 Th. absolutem Alkohol, 12 Stunden auf 200 bis 210° unter Druck erhitzt. Nach dem Erhitzen wird mit Schwefelsäure angesäuert, der Alkohol abdestillirt und das Camphen, das sich als chlorfrei erweist, mit Dampf abgetrieben. — 100 Th. Pinenchlorhydrat werden mit 100 Th. Piperazin 10 Stunden lang auf 210° in einem geschlossenen Gefäss er-

hitzt, worauf man in der vorstehend angegebenen Weise weiter verfährt. — In gleicher Weise arbeitet man unter Anwendung von Diamylamin und Piperidin. In allen diesen Fällen erhält man ebenfalls chlorfreies Camphen. Die betreffenden Basen können aus den Destillationslaugen in bekannter Weise regeneriert und wieder verwendet werden. — Bei Anwendung von Pinenbromhydrat und Pinenjodhydrat verfährt man in analoger Weise. Natürlich wird man stets das Pinenchlorhydrat vorziehen. — 200 g Pinenbromhydrat werden mit 350 g Diamylamin 5 Stunden lang auf 250° erhitzt, das Reactionsproduct mit Schwefelsäure angesäuert und das gebildete Camphen mit Dampf abgetrieben. Die weitere Reinigung erfolgt in üblicher Weise. — 300 g Pinenchlorhydrat (vgl. Ber. deutsch. 32, 2310) werden mit 279 g Piperidin 5 Stunden lang auf 200° erhitzt, worauf man weiter in der angegebenen Weise verfährt. — Die nach den angegebenen Beispielen dargestellten Producte sind miteinander identisch.

Zur Darstellung von chlorfreiem, festem Camphen lässt dieselbe Chemische Fabrik auf Actien (D.R.P. Nr. 149 791) alkoholisches oder wässriges oder gasförmiges Ammoniak längere Zeit auf Pinenchlorhydrat bez. -jodhydrat oder -bromhydrat bei höheren Temperaturen einwirken. — 10 k Pinenchlorhydrat werden mit etwas mehr als der berechneten Menge alkoholischen Ammoniaks während 20 Stunden auf 210 bis 220° in einem Autoclaven erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Dampf rectificirt. Das erhaltene Camphen ist vollkommen chlorfrei und erstarrt in der Kälte. Beim Fractioniren unter gewöhnlichem Druck lässt sich eine geringe Menge, etwa 5 Proc., einer oberhalb 160° siedenden Fraction erhalten, die aus Isobornyläthyläther besteht. — 10 k Pinenchlorhydrat werden mit 8 k wässrigen Ammoniaks (spec. Gew. 0,910 bei 15°) 20 Stunden auf 210 bis 220° erhitzt. Das so erhaltene Camphen ist chlorfrei und die Ausbeute beträgt etwa 90 Proc. der Theorie. — Man beschickt einen Autoclaven mit 10 k Pinenchlorhydrat, dem man zweckmässig ein Auflockerungsmittel zusetzt, leitet trockenes gasförmiges Ammoniak ein und erhitzt 3 bis 4 Stunden auf etwa 210°. Nach dem Erkalten leitet man abermals Ammoniak ein, um das durch die Reaction verbrauchte Ammoniak zu ersetzen, erhitzt wiederum 3 bis 4 Stunden und wiederholt die ganze Operation noch ein- bis zweimal. Nach der letzten Operation muss noch freies Ammoniak im Autoclaven vorhanden sein. Nach dem Erkalten wird das Reactionsproduct wie in Beispiel 1 und 2 gereinigt; man erhält es vollkommen chlorfrei und in vorzüglicher Ausbeute. — Unter Anwendung der entsprechenden Mengen Pinenbromhydrat und Pinenjodhydrat werden die gleichen Ergebnisse erzielt. Selbstverständlich wird man der Wohlfeilheit wegen stets das Pinenchlorhydrat vorziehen. — 400 g Pinenbromhydrat werden mit 350 cc einer 10proc. alkoholischen Ammoniaklösung 18 Stunden auf 210° erhitzt, worauf man weiter wie im 1. Beispiel verfährt. — Bei Verwendung von Pinenjodhydrat gestaltet sich das Verfahren in derselben Weise. — Zur Feststellung des Begriffes

„Camphen“ sei noch bemerkt, dass unter Camphen die Kohlenwasserstoffe verstanden werden, die aus Borneol bez. Isoborneol durch Wasserabspaltung entstehen und durch Hydratation wieder in Borneol bez. isomere Borneole übergeführt werden können.

Blüthenextractöle untersuchte H. v. Soden (J. prakt. 69, 256). In Südfrankreich werden frische Blüthen (Jasmin-, Rosen-, Orangenblüthen u. a.) in geeigneten, geräumigen Extractoren mit dem flüchtigen Lösungsmittel, z. B. Petroläther übergossen und bleiben mit demselben einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung. Nach Ablassen des mit den Riechstoffen der Blüthe beladenen Petroläthers wird dieses noch mehrere Male mit neuem Petroläther wiederholt, bis keine nennenswerthen Mengen Riechstoff mehr aufgenommen werden. Alsdann wird aus Destillationsapparaten der Petroläther unter Vermeidung jeder Ueberhitzung abdestillirt, wobei das wohlriechende Extract zurückbleibt. Der Petroläther nimmt beim Abdestilliren, in Folge seines bedeutend niedrigeren Siedepunktes, keine nennenswerthen Mengen der viel schwerer flüchtigen Riechstoffe mit sich fort, und kann im Allgemeinen ohne nochmalige Rectification zur Extraction neuer Blüthen direct weiter verwendet werden. — Trotzdem dieses Verfahren schon ein halbes Jahrhundert bekannt ist, haben sich seiner Einführung augenscheinlich früher bedeutende Schwierigkeiten hindernd in den Weg gestellt, so dass erst im letzten Jahrzehnt derartige „Blüthenextracte“ von einigen französischen Firmen mit grösserem Erfolg in den Handel gebracht wurden. Diese Handelsextracte, die unter verschiedenen Bezeichnungen, wie „Parfums naturels“, „Essences solides, bez. liquides, Essences absolues“ in den Preislisten der Fabrikanten aufgeführt werden, sind meistens in Folge eines beträchtlichen Gehaltes an Pflanzenwachsen, Paraffinen, Farbstoffen, Harzen u. s. w., welche Substanzen mit den Riechstoffen zugleich aus der Blüthe durch den Petroläther ausgezogen werden, in Alkohol nur theilweise löslich, was ihre Verwendung zur Extraitfabrikation seitens der Parfümeure erschwert. Durch Entfernung der in Alkohol unlöslichen Antheile werden aber auch neuerdings alkohollösliche Fabrikate hergestellt. — Solche mehr oder weniger gereinigten Blüthenextracte müssen das Parfüm der Blüthen in sehr vollendeter Form wiedergeben. Werden doch die Riechstoffe unter Vermeidung jeder Erwärmung den Pflanzen entzogen, und auch bei ihrer Concentration findet eine nur mässige, durch den niedrigen Siedepunkt des Extractionsmittels bedingte Temperaturerhöhung statt, die durch Anwendung von Vacuum noch herabgedrückt werden kann. In Folge dessen besitzen die Extracte einen erheblich feineren und natürlicheren Geruch, als alle bekannten, auf andere Weise hergestellten Blüthenproducte. Ihr Verbrauch ist daher in fortwährendem Steigen begriffen. — Durch Destillation der Blüthenextracte mit Wasserdampf erhält man die ätherischen Blüthenextractöle. Dieselben werden nur wenig oder gar nicht von den in den frischen Blüthen enthaltenen ätherischen Oelen verschieden sein, sofern nicht etwa durch die Destillation mit Wasserdampf noch nach-

trägliche Veränderungen eintreten. Sie unterscheiden sich aber sowohl im Geruch, wie in ihrem physikalischen Verhalten und ihrer chemischen Zusammensetzung zum Theil recht erheblich von den ätherischen Oelen, welche aus den entsprechenden Blüthen durch directe Destillation mit Dampf oder durch Destillation der Pomadenextracte gewonnen werden. — Den Extractölen verhältnissmässig noch am ähnlichsten sind diejenigen Oele, welche aus den durch „Maceration“ von frischen Blüthen mit warmem Fett dargestellten „Pomaden“ erhalten werden, indem ja hier an Stelle des Petroläthers als Extractionsmittel einfach das Fett tritt. Solche Oele erhält man aus Cassie-, Orangen-, Rosen- und Veichenpomade. Weniger ähnlich zusammengesetzt werden aber diejenigen ätherischen Oele sein, die aus den durch „Enfleurage“ der Blüthen bereiteten Pomaden hergestellt werden. Hierher gehören das Jasmin-, Reseda- und Tubereuseöl. Diese letzteren kann man überhaupt nicht mehr als „normale“ ätherische Oele bezeichnen. — Auf die Untersuchungsergebnisse der einzelnen Extractöle muss verwiesen werden. Am theuersten ist das Veichenextractöl, da zur Herstellung von 1 k Oel 330 hk, d. h. für 80 000 Mk. Veichenblüthen erforderlich sind. 1 k Resedaextractöl erfordert ebenfalls 330 hk Blüthen im Preise von 30 000 Mk. 1000 k Jasminblüthen lieferten 770 g Extractöl von sehr feinem Geruch; es enthielt reichliche Mengen Indol.

Ätherisches Jasminblüthenöl. Nach A. Hesse (Ber. deutsch. 1904, 1457) enthalten die mit flüchtigen Lösungsmitteln erhaltenen Extracte frischer Jasminblüthen, wenn sie nicht mit Wasserdampf behandelt werden, nicht die geringste Menge freien Anthranilsäuremethylesters. Das durch Destillation dieser Extracte gewonnene ätherische Oel enthält aber bestimmbare Mengen (0,4 Proc.) dieses Esters. Gute Handelsproducte verhalten sich ganz analog. — Bei der Extraction von frischen Jasminblüthen und Destillation des Extracts wurde indolhaltiges und bei einem wenige Tage darauf vorgenommenen Extractionsversuch indolfreies Jasminöl erhalten.

Rosenöl enthält nach H. v. Soden und W. Treff (Ber. deutsch. 1904, 1094) 5 bis 10 Proc. Nerol, $C_{10}H_{18}O$. Für das Zustandekommen des Rosenaromas ist das Nerol von Bedeutung. Fügt man einem künstlich hergestellten Gemisch der bekannten, geruchlich wichtigsten Alkohole des Rosenöles, Geraniol und Citronellol, etwas Nerol zu, so bekommt die Mischung einen wesentlich rosenähnlicheren Geruch, der nur wenig von dem der primären Rosenalkohole, die aus Rosenöl mittels Phtalsäureanhydrid isolirt werden können, abweicht. Ferner enthält Rosenöl 1 Proc. Eugenol und etwa 1 Proc. Sesquiterpenalkohol, $C_{15}H_{26}O$, anscheinend identisch mit Farnesol.

Rosenöl aus Theerosen enthält nach P. Jeancard und C. Satie (Bull. chim. 31, 934) 72 bis 74 Proc. Stearopten, gefriert aber bei $23,5^{\circ}$. Für sonstiges Rosenöl nehmen sie folgende Grenzwerte an:

	Oel aus der Provence	Oel aus Bulgarien.
Stearopten	30 bis 35 Proc.	18 bis 23 Proc.
Citronellol im Eläopten	20 „ 23 „	30 „ 40 „

Als Werthmesser bei der Untersuchung von Rosenöl empfiehlt F. Hudson-Cox (Anal. 29, 175) die Bestimmung der Jodzahl.

Patschouliöl untersuchten H. v. Soden und W. Rojahn (Ber. deutsch. 1904, 3353); ausser Patschoulialkohol wurde ein Sesquiterpen isolirt.

Menthon, Campherphoron und Pinophoron bespricht F. W. Semmler (Ber. deutsch. 1904, 234), — P. Hoering (das. S. 1542) das Anethol.

Dihydrocuminalkohol wurde im Gingergrasöl von H. Walbaum und O. Hütthig (Chemzg. 1904, 1143) nachgewiesen.

Maticoöl untersuchte H. Thoms (Arch. Pharm. 1904, 328), — J. Tröger und A. Beutin (das. S. 521) die Fichtennadelöle, — E. Schmidt (das. S. 288) das Citropten, — H. Thoms und B. Molle (das. S. 161) das ätherische Lorbeerblätteröl.

Die Untersuchung von Sandelholzöl und Santalol beschreibt eingehend P. Siedler (Apothzg. 1904, 795).

Die Einwirkung von Formaldehyd auf Menthol untersuchten E. Wedekind und K. Greimer (Z. angew. 1904, 705). Darnach existirt die angebliche Verbindung $C_{10}O_{19}O \cdot CH_2OH$ nicht.

Bergamottöl enthält nach H. E. Burgess (J. Soc. 85, 1327) auch Essigsäure, Octylen, Pinen, Camphen und Limen.

Die Bestimmung des Citrals in ätherischen Oelen beschreibt E. Kremers (Pharm. Review. 22, 15).

Die Jodabsorption des Terpentinsöles besprechen R. A. Worstall und T. F. Harvey (J. Chemical 1904, 302 u. 413), — Mc. Candless (J. Amer. 1904, 981) die technische Analyse des Terpentinsöles.

Die Bestimmung der Aldehyde und Ketone in ätherischen Oelen beschreibt S. Sadtler (J. Chemical 1904, 303).

Farbstoffe.

1. Indigo. Reinigen von Indigo. Bekanntlich erhält auch synthetisch hergestellter Indigo, z. B. derjenige, welcher durch Verschmelzen von Phenylglycin und dessen Homologen sowie den Carbonsäuren derselben mit Aetzalkalien oder Alkalamiden bereitet ist, als Begleitkörper roth gefärbte Verunreinigungen, die in der Färberei zu Unzuträglichkeiten Veranlassung geben können. — Die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 148114) hat nun gefunden, dass man die Verunreinigungen des synthetischen Indigos dadurch entfernen kann, dass man das technische Product auf Temperaturen, die unterhalb des Sublimations- bez. Zersetzungspunktes des Indigos liegen, d. h. auf 200 bis

270°, erhitzt. Hierdurch werden die rothen Beimischungen zerstört, ohne dass etwa die werthvollen Eigenschaften des Indigos beeinträchtigt werden. Da die Zersetzungsproducte der Verunreinigungen während des Erhitzens zum Theil gasförmig entweichen, so besitzt das sich ergebende Product einen höheren Indigotingehalt als das ursprüngliche. Ferner wird durch dieses Verfahren auch das Aussehen der Waare in günstiger Weise beeinflusst, indem die vielfach weniger beliebte hellblaue Farbe des fein gepulverten Indigos in den geschätzten Bronzeton umschlägt. — Man erhitzt fein vertheilten künstlichen Indigo so lange auf 270°, bis die Anwesenheit von rothen Beimengen nicht mehr erkennbar ist, z. B. bis eine Probe beim Kochen mit verdünnten Säuren keine röthliche Abkochung liefert.

Zur Herstellung von Indigo in trockenen Stücken empfiehlt dieselbe Bad. Fabrik (D. R. P. Nr. 149 460) Zusatz von Laminariapulver (vgl. J. 1903, 127). 500 Th. Indigoteig von 20 Proc. werden mit 5 Th. Laminariapulver gemischt, darauf wird filtrirt und in die gewünschte Stückform gepresst. — 200 Th. Indigoteig von 20 Proc. werden mit 32 Th. Stärke, 25 Th. Speckstein und 3 Th. Laminariapulver gemengt und wie oben gepresst.

Nach dem fernerem Zusatz (D. R. P. Nr. 157 541) hat sich gezeigt, dass es bei der Verwendung von Laminariapulver nicht erforderlich ist, von einer Indigopaste auszugehen, sondern dass man das gleiche Resultat erreicht, wenn man ein Gemisch von feinem Indigopulver mit Laminariapulver trocken presst. Man gelangt auf diese Weise ebenfalls zu Indigo in Stücken, welcher ohne vorherige Mahlung bei der Berührung mit Wasser sehr rasch in feine Teigform zerfällt, so dass er direct zum Färben in der Küpe Verwendung finden kann. 95 k Indigo in Pulver werden mit 5 k Laminariapulver gemischt und in Stücke gepresst. — 90 k Indigo in Pulver werden mit 5 k Stärke und 5 k Laminariapulver vermischt und gepresst.

Zur Darstellung von Indoxylsäure und Indoxyl aus Phenylglycin-o-carbonsäure bez. deren Salzen durch Erhitzen mit Aetzalkalien mischt die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 152 548) diese Stoffe bei Gegenwart von Wasser und erhitzt darauf im Vacuum bis zur Beendigung der Ringschliessung. — Eine Lösung von 24 Th. phenylglycin-o-carbonsaurem Natrium in 100 Th. Wasser wird mit 150 Th. einer Natronlauge 40° Bé. vermischt und im Vacuum eingedampft. Zum Schluss wird auf über 200° erhitzt. — 195 k Phenylglycincarbonsäure werden mit 400 k Wasser angeteigt. Hierzu fügt man allmählich eine Mischung von 1300 k Kalilauge und 850 k Natronlauge, beide von 30° Bé. Man dampft im Vacuum ein und erhitzt schliesslich im Vacuum unter Umrühren weiter bis auf 250° so lange, als die Indoxylbildung noch zunimmt. — Das Verfahren bietet ferner den technischen Vorthail, dass die aus der Indigofabrikation nach Abscheidung des Indigo abfallenden Laugen, die noch unangegriffenes Glycin enthalten können, wieder für folgende Operationen ver-

wendet werden können, ohne dass man vorher entwässern und verschmelzen muss.

Zur Darstellung von Indol isolirt dieselbe Bad. Fabrik (D. R. P. Nr. 152 683) aus der wässerigen Lösung des beim Erhitzen von Phenylglycin, Phenylglycin-o-carbonsäure oder deren Derivate mit Hydroxyden oder Oxyden der Alkali- und Alkalierdmetalle allein oder im Gemenge miteinander oder im Gemenge mit wasserzersetzenden anorganischen Stoffen, zweckmässig unter Zusatz von geeigneten Reductionsmitteln, auf Temperaturen bis zu 300° erhältlichen Productes das gebildete Indol direct oder nach Abscheidung des aus den mitgebildeten Indoxylverbindungen entstehenden Indigofarbstoffes. — 200 Th. phenylglylin-o-carbonsaures Kalium werden mit 500 Th. Aetzkali innig vermahlen. Die Mischung wird 2 Stunden auf 290° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Schmelze in der 200fachen Menge Wasser gelöst, aus der Lösung durch Luft der Indigo ausgeblasen und das alkalische Filtrat entweder direct extrahirt oder eingedampft, wobei das Indol mit den Wasserdämpfen übergeht. Aus dieser Lösung wird das Indol mit einer wässerigen Lösung von Pikrinsäure (10 g in 1 l Wasser) unter Zusatz der 10fachen Menge Schwefelsäure 40° als Indolpikrat gefällt. Dieses wird in bekannter Weise auf Indol verarbeitet. — Man kann in obigem Beispiel auch die Abscheidung des Indols in beschriebener Weise vornehmen, bevor der Indigo aus der Lösung ausgeblasen wird. — 200 Th. phenylglycin-o-carbonsaures Natrium werden mit 400 Th. gemahlenem Aetznatron und 50 Th. Eisenpulver vermischt und 2 Stunden auf 280 bis 300° erhitzt. Die weitere Verarbeitung geschieht wie im 1. Beispiel. — 200 Th. Phenylglycinkalium oder 200 Th. Phenylglycin-äthylester werden mit 400 Th. Aetznatron, 400 Th. gebrannten Kalk und 100 Th. wasserfreiem, schwefligsaurem Natrium innig vermahlen. Das Gemisch wird 2 Stunden auf 300° erhitzt und nach dem Erkalten mit Wasser verrührt. Die Weiterverarbeitung geschieht wie im 1. Beispiel. An Stelle von Phenylglycinkalium kann man auch die gleiche Menge Phenylglycinamid u. s. w. anwenden.

Zur Darstellung von Bromderivaten der Homologen des Indigos behandelt die Badische Anilin- und Soda-fabrik (D. R. P. Nr. 154 338) diese bei Gegenwart von Wasser und von Mineralsäure mit Brom. 290 k o-Tolyindigo werden in rauchender Bromwasserstoffsäure von 65 Proc. HBr suspendirt und hierzu wird unter Kühlung eine Lösung von 160 k Brom in rauchender Bromwasserstoffsäure gegeben. Nach Beendigung der Umsetzung wird in Wasser gegossen, filtrirt und bis zur neutralen Reaction gewaschen. Der so erhaltene Brom-o-tolyindigo ist ein blaues Pulver, welches beim Reiben Kupferglanz annimmt und in den bekannten Lösungsmitteln, wie Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, verhältnissmässig leicht löslich ist. — 211 Th. o-Tolyindigo werden unter Rühren in 400 Th. sirupöse Phosphorsäure (spec. Gew. 1,725) eingetragen und hierauf 160 Th. Brom in rauchender Bromwasserstoffsäure gelöst zugegeben. Nach einigen

Stunden giesst man in Wasser und isolirt den Monobrom-o-tolyindigo wie oben. — 159 Th. m-Xylylindigo werden mit concentrirter Salzsäure angerührt; in die Mischung leitet man bei 0° Salzsäuregas bis zur Sättigung ein und lässt dann eine Lösung von 80 k Brom in der mehrfachen Menge Eisessig einfließen. Sobald sich kein Brom mehr nachweisen lässt, giesst man in Eiswasser, filtrirt und wäscht aus. Man erhält so Monobrom-m-xylylindigo als ein blaues Pulver. Bei Verwendung der doppelten Menge Brom erhält man unter im Uebrigen gleichen Bedingungen den Dibrom-o-tolyindigo bez. Dibrom-m-xylylindigo.

Zur Darstellung von Indigo verschmelzen Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 154 524) die aus Sulfoanthranilsäure des Pat. 138 188 (J. 1903, 50) erhältliche Phenylglycinsulfocarbonsäure mit Natriumamid bei einer Temperatur von 200 bis 250°. 10 k Natriumsalz der Phenylglycinsulfocarbonsäure werden mit 20 k feingepulvertem Natriumamid innig gemischt und unter stetem Rühren etwa auf 220° erhitzt. Unter Aufschäumen der Schmelze tritt Reaction ein; man hält so lange bei dieser Temperatur, bis die Schmelze wieder fest geworden ist. Nach dem Erkalten trägt man diese in Eiswasser ein und leitet zur vollständigen Fällung des entstandenen Indigos Luft ein. Hierauf wird filtrirt, gewaschen, gepresst und getrocknet.

Zum Reinigen von Indigo versetzt G. Ullmann (D. R. P. Nr. 156 829) die in bekannter Weise erzeugte Lösung von Indigo in einem Gemisch von Schwefelsäure und Essigsäure mit solchen Salzen, welche die Schwefelsäure in Bisulfat überführen, hierauf destillirt man die Essigsäure ab und zerlegt den Destillationsrückstand durch Behandlung mit Wasser in Indigotin und Bisulfat. — Man löst 4 k Indigo in 10 k Schwefelsäure und 40 k Essigsäure in bekannter Weise auf und filtrirt die Lösung des gebildeten Indigotinsulfats ab. In das Filtrat trägt man 14,5 k entwässertes Glaubersalz ein. Dann wird die Essigsäure abdestillirt und aus dem zurückbleibenden Indigotinbisulfatgemisch das Bisulfat durch wenig Wasser weggelöst und durch Auskrystallisiren gewonnen. — Man verfährt wie oben angegeben, nur werden statt des schwefelsauren Natriums 8,5 k entwässertes Natriumacetat zugegeben, die sich mit der Schwefelsäure ebenfalls zu Natriumbisulfat und dann zu Essigsäure umsetzen, welche mit der schon vorhandenen Essigsäure übergeht.

Zur Gewinnung von Indigo aus den durch Einwirkung von Alkalamiden auf Phenylglycin und seine Abkömmlinge erhältlichen Leukoschmelzen oxydiren die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 149 638) die Leukoschmelzen in wässriger Lösung in Gegenwart von Alkalinitraten mit Luft oder Sauerstoff. — Eine Indigoleukoschmelze, erhalten nach dem Verfahren des Pat. 137 955 (J. 1902, 156) aus 300 k Phenylglycinkali und der erforderlichen Menge Natriumamid, letzteres vordünnt mit Aetzkali, wird eingetragen in etwa 40 hl Wasser, in welchem vorher etwa 25 k Natronsalpeter (oder die ent-

sprechende Menge Kalisalpeter) aufgelöst wurden; gleichzeitig sorgt man durch Einblasen eines kräftigen Luft- oder Sauerstoffstroms für rasche Oxydation des Leukokörpers zu Indigo. — Das Verfahren bleibt sinngemäss das gleiche, wenn man an Stelle des Phenylglycins Abkömmlinge desselben zur Anwendung bringt. Unter solchen sind hier zu verstehen: die Homologen des Phenylglycins, Ester und Anhydride des Phenylglycins und seiner Homologen, Phenylglycinyphenylglycin und seine Homologen, die am Stickstoffalkylierten Phenylglycine und die α -arylierten Hydantoine.

Zur Darstellung einer Indigoleukoverbindung verschmelzen dieselben Farbwerte (D. R. P. Nr. 153 577) die Alkalisalze der Glykolsäureanilid-o-carbonsäure mit Aetzalkalien. 100 Th. des Kalium- oder Natriumsalzes der Glykolsäureanilid-o-carbonsäure werden mit 300 bis 500 Th. Kaliumhydroxyd oder Natriumhydroxyd oder einem Gemenge beider in einem passenden Gefässe bei Luftabschluss so lange auf 230 bis 300° erhitzt, bis eine Probe der Schmelze orangegelb erscheint und in Wasser gelöst an der Luft reichlich Indigo abscheidet. Die Ausbeute an Farbstoff ist technisch befriedigend und entspricht derjenigen, welche nach den bekannten Indigoverfahren erhalten wird.

Zur Reduction der Bromsubstitutionsproducte von Indigo elektrolysiren dieselben Farbwerte (D. R. P. Nr. 145 602) Sulfitlösungen bei erhöhter Temperatur nicht in Gegenwart von Indigo (J. 1903, 128), sondern in Gegenwart der Bromsubstitutionsproducte von Indigo. In einem als Kathode dienenden Bleibecker werden 10 g gut angeteigter Bromindigo, dargestellt gemäss Pat. 128 575 (J. 1902, 59), mit der mehrfachen Menge Wasser, 15 g Sulfat (wasserfrei), 3 bis 4 g Soda und 20 bis 25 cc Bisulfit ohne Diaphragma bei etwa 70° und unter Benutzung einer Bleianode elektrolysirt. Stromstärke 5 bis 10 Ampère, Spannung 3 bis 4 Volt. Nach Beendigung der Reduction wird das hellgraue Bromindigoweiss filtrirt, mit Wasser gewaschen und in ein verschliessbares Gefäss gefüllt. — Die nach den verschiedenen Verfahren erhältlichen Indigobromsubstitutionsproducte verhalten sich gleichmässig und die erhältlichen Leukobromindigo zeigen die charakteristischen Eigenschaften des Indigoweiss.

Zur Darstellung von Bromindigo lassen die Farbwerte vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 149 899) Pyridindibromid auf Indigo einwirken. Etwa gleiche Gewichtstheile fein gemahlener Indigo und Pyridindibromid werden in einem passenden Gefässe innigst vermischt. Bereits bei gewöhnlicher Temperatur beginnt die Umsetzung (was man an dem Auftreten des Pyridingeruches und am Feuchtwerden der Masse erkennt) und wird durch etwa zweistündiges Erwärmen im Wasserbade beendet. Das Reactionsproduct wird mit Wasser ausgelaugt, der zurückbleibende Bromindigo auf Filtern gesammelt, gepresst und (je nach Bedarf) getrocknet oder in Teigform belassen.

Zur Darstellung von Bromsubstitutionsproducten des Indigo und seiner Homologen behandeln dieselben Farb-

werke (D. R. P. Nr. 149 940) diese Farbstoffe mit Bromstärke. Eine zweckentsprechend eingerichtete Kugelmühle oder ein anderer ähnlich wirkender Apparat wird mit 50 k einer bei 100° getrockneten Kartoffelstärke und 18 k Brom beschickt. Durch einige Umdrehungen der Kugelmühle wird innige Mischung und fast momentane Vereinigung der beiden Producte zu der bekannten orangegelben Bromstärke erzielt. Man fügt nun 26 k Indigo hinzu, schliesst die Kugelmühle und mahlt 6 bis 8 Stunden. Hierauf wird das Mahlgut in schwefligsäurehaltiges Wasser (dem man zweckmässig etwas Schwefelsäure zugefügt hat) eingetragen; man erhitzt zum Sieden und erhält etwa $\frac{1}{2}$ Stunde bei dieser Temperatur. Nunmehr wird der erstandene Bromindigo auf einem Filter gesammelt, mit reichlichen Mengen heissen Wassers gewaschen, gepresst und getrocknet. Die Filtrate enthalten die gesammte Stärke und die Hälfte des angewendeten Broms als Bromwasserstoff; aus ihnen wird das Brom in bekannter Weise wiedergewonnen. Das so gewonnene Product liefert bei der Analyse eine Bromzahl, welche ungefähr auf einen Monobromindigo stimmt. — Zur Darstellung von Dibromindigo wird Bromstärke aus 100 k Kartoffelstärke und 34 k Brom mit 26 k Indigo in der beschriebenen Weise verarbeitet. Das so gewonnene Product ist im Wesentlichen ein Dibromindigo. — Ersetzt man in obigen Beispielen den Indigo durch die äquivalente Menge Methyindigo ($\text{CO}:\text{NH}:\text{CH}_3 = 1:2:3$ oder $1:2:5$), so erhält man die Bromsubstitutionsproducte dieses Farbstoffes, welche sich durch ihre klare, grünstichige Nüance auszeichnen. Der Monobrommethyindigo ist ein blaues Pulver, welches sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe löst. Der Dibrommethyindigo ist ein blaugrünes Pulver, welches sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe löst.

Zur Herstellung von bromirtem Indigo lassen die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 149 941) Brom in Gasform oder flüssig auf Indigo von etwa 20 bis 50 Proc. Wassergehalt, unter Zugabe von indifferenten Mitteln einwirken. — 176 Th. fein vertheilter Indigo wird mit 50 Th. Wasser verrührt, hierauf lässt man allmählich 220 Th. Brom, zweckmässig in Gasform, einwirken; hierbei muss, wenn die Zuleitung des Broms nicht sehr langsam erfolgt, gekühlt werden. Auch kann der durchfeuchtete Indigo mit indifferenten Mitteln, z. B. Sand, verrührt werden, um ein besseres Rühren oder Durchmischen zu erzielen. Nach beendigter Einwirkung wird mit Wasser oder Ammoniak oder einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit angerührt, abgesaugt und getrocknet. Bei Anwendung von weniger Brom als angegeben, z. B. 100 Brom, erhält man ein weniger stark bromirtes Product. — Die so hergestellten bromirten Indigos gleichen in ihren färberischen Eigenschaften den durch trockene Bromirung erhaltenen; ob sie jedoch mit diesen oder (bezüglich Dibromindigo) mit dem auf synthetischem Wege, z. B. aus Indoxyl u. s. w. erhältlichen identisch sind, konnte bisher nicht ermittelt werden.

Zur Darstellung von bromirtem Indigo setzen dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 149 983) Indigo bez. Indigoweiss mit oder ohne Diaphragma in mit Bromwasserstoffsäure event. noch Bromiden versetzter wässriger oder schwefelsaurer Suspension der Wirkung der Elektrolyse aus. Fein vertheilter feuchter Indigo wird mit etwa 40- oder höher procentiger Bromwasserstoffsäure mittels Schnellrührer zu einer dünnen Paste verrührt. Als Pole dienen zweckmässig Kohlestücke. Dieselben können auch durch ein Diaphragma getrennt sein, in welchem Falle als Anodenflüssigkeit ebenfalls Bromwasserstoffsäure dienen kann. Man elektrolysirt z. B. bei etwa 2,5 Volt 3 Amp. unter energischem Rühren so lange, bis der gewünschte Bromierungsgrad, der sich aus Zeit und Ampèrezahl berechnen lässt, erreicht ist. In derselben Weise verfährt man mit Indigoweiss. Auch hier kann mit und ohne Diaphragma gearbeitet werden. — Die so hergestellten bromirten Indigos gleichen in ihren färberischen Eigenschaften den durch trockene Bromirung erhaltenen. Sie stellen violettstichig blaue Pulver dar, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelbstichig grüner bez. bei höherem Bromierungsgrad mit etwas mehr blautichig grüner Farbe lösen, die beim Stehen blau wird.

Zur Herstellung von bromirtem Indigo lassen dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 149 989) Brom auf Indigo in Gegenwart von concentrirter Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure einwirken. — 131 Th. Indigo in feiner Vertheilung werden mit 600 Th. concentrirter Salzsäure verrührt. Man lässt sodann bei etwa 10 bis 15° 90 Th. Brom allmählich unter Kühlung und gutem Umrühren zulaufen. Wenn alles Brom verschwunden ist, wird mit Wasser verdünnt, abgesaugt und gewaschen. — Oder man ersetzt in obigem Beispiel die Salzsäure durch z. B. 40proc. Bromwasserstoffsäure und verfährt im Uebrigen wie dort angegeben ist. — Um höher bromirte Producte zu erhalten, werden 131 Th. Indigo mit 500 Th. concentrirter Salzsäure gut verrührt; bei 10 bis 15° lässt man sodann unter Rühren und Kühlen 140 bis 160 Th. Brom zulaufen. Will man die Bromirung beschleunigen, so kann man auch schwach erwärmen. Auch kann man Ueberträger, wie Eisenchlorür u. s. w., zusetzen. Nach beendigter Bromirung wird, wie im 1. Beispiel angegeben ist, weiter verfahren. — Die Menge der anzuwendenden Säure kann beliebig schwanken. — Selbstverständlich kann die bei dem Substitutionsvorgang sich bildende Bromwasserstoffsäure für die Substitution wieder nutzbar gemacht werden, indem man aus der gebildeten Bromwasserstoffsäure durch die bekannten Mittel Brom freimacht, so z. B. durch Zusatz von unterchlorigsauren bez. chlorsauren, bromsauren Salzen, ferner z. B. durch vorsichtiges Einleiten von verdünntem Chlorgas während oder besser nach dem Zulaufenlassen des Broms bez. des Bromsalzes. Auch kann das Brom durch Elektrolyse in Freiheit gesetzt werden, und zwar mit oder ohne Diaphragma (der elektrolytische Wasserstoff ist in saurer Lösung ohne bemerkenswerthe Einwirkung auf Bromindigo), wenn nur im Uebrigen die in vorliegender Anmeldung formulirten Bedingungen

eingehalten werden. — Die so hergestellten bromirten Indigos gleichen in ihren färberischen Eigenschaften den durch trockene Bromirung erhaltenen.

Zur Darstellung bromirter Indigos lassen die Farbwerte vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 151 866) Brom auf Indigosulfat in Gegenwart einer solchen wässerigen Schwefelsäure, welche weder dissociirend noch sulfurirend auf das Indigosulfat wirkt, einwirken. 1367 Th. einer 131 Th. Indigo enthaltenden Indigosulfatschwefelsäurepaste (hergestellt durch Einrühren von Indigo in 78proc. Schwefelsäure) werden unter Umrühren langsam mit 80 bis 90 Th. Brom bei etwa 10 bis 15° versetzt. Man rührt so lange, bis das Brom vollkommen verschwunden ist, und trägt sodann in Wasser oder Eis ein. Der entstandene bromirte Indigo wird durch Absaugen u. s. w. abgetrennt. Der auf diese Weise erhaltene bromirte Indigo zeigte z. B. einen Bromgehalt von etwa 25 Proc. und enthielt nur ganz geringe Mengen Bromisatin. Derselbe stellt ein violettstichigblaues Pulver dar, das sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelblichgrüner Farbe löst, die beim Stehen blau wird. In kochendem Anilin löst sich das Bromirungsproduct nur sehr schwer mit blauer Farbe, Pyridin löst es ebenfalls nur äusserst spärlich, Amylalkohol gar nicht, Nitrobenzol löst in der Siedehitze mehr, und zwar mit blauer Farbe. — Um höher bromirte Producte zu erhalten, verfährt man ebenso, nur lässt man z. B. 140 bis 160 Th. Brom zulaufen. Das mit 140 bez. 160 Th. Brom erhaltene Bromirungsproduct färbt noch klarer als das mit 90 Th. Brom erhaltene. Ein mit 140 Th. Brom erhaltenes Product zeigte z. B. einen Bromgehalt von etwa 32 Proc. — Auch mit etwas verdünnter, z. B. 60 bis 70proc. Schwefelsäure, welche noch ein Indigosulfat zu bilden vermag, oder auch mit etwas concentrirter Schwefelsäure unter Kühlung werden günstige Resultate erhalten. Ferner kann man der Schwefelsäure kleine Mengen Bromwasserstoffsäure, Bromnatrium, Eisenbromid u. s. w. zufügen, um die Bromirung einzuleiten; erforderlich ist jedoch bei langsamem Zulaufenlassen des Broms dieser Zusatz nicht. Die Menge der anzuwendenden Schwefelsäure kann je nach Bedürfniss und Apparatur schwanken. — Selbstverständlich kann man auch hier die bei dem Substitutionsvorgang sich bildende Bromwasserstoffsäure für die Substitution wieder nutzbar machen. Die so hergestellten bromirten Indigos gleichen in ihren färberischen Eigenschaften den durch trockene Bromirung erhaltenen.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 154 511) wurde gefunden, dass auch eine verdünntere Schwefelsäure, welche kein Indigosulfat mehr zu bilden vermag, z. B. eine 55proc. Schwefelsäure, sich eignet, um Indigo glatt zu bromiren. Auch bei wesentlich dünnerer Schwefelsäure, z. B. 35proc., findet noch eine Bromirung statt. Doch finden sich dann in dem Product, falls z. B. die zehnfache Menge verdünnte Säure angewendet wird, bereits namhafte Mengen Bromisatin vor; wendet man dagegen z. B. nur die fünffache Menge einer so verdünnten Säure an, so wird das Resultat bereits günstiger, indem weit weniger Bromisatin entsteht. —

35,2 Th. Indigo werden in 200 Th. 78proc. Schwefelsäure eingebracht, so dass eine gleichmässige Indigosulfatpaste gebildet wird. Man verdünnt sodann langsam mit 100 Th. Wasser und lässt unter Umrühren allmählich 42 Th. Brom einfließen. Wenn nach längerem Rühren das Brom vollkommen verschwunden ist, wird in Wasser gegossen, abgesaugt und gewaschen. — Will man ein niedriger bromirtes Product herstellen, so bringt man entsprechend weniger Brom, z. B. 15, 20, 24 u. s. w. Th. Brom, zur Anwendung, wobei man mehr oder weniger unveränderten Indigo in dem entstandenen Product erhält. Ferner kann man, um das angewendete Brom vollständig für die Substitution auszunutzen, die im Pat. 151 866 erwähnten Mittel anwenden, um in üblicher Weise aus der durch die Substitution gebildeten Bromwasserstoffsäure Brom frei zu machen. Die so hergestellten bromirten Indigos gleichen in ihren färberischen Eigenschaften den durch trockene Bromirung erhaltenen.

Die künstliche Darstellung des Indigos seit dem Beginn des 20. Jahrhunderts bespricht A. Reissert (Z. angew. 1904, 482).

2. Schwefelfarbstoffe. Herstellung eines gelben Schwefelfarbstoffes. Die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 147 729) hat gefunden, dass beim Ersatz des Nitrodiacetphenylendiamin nach Pat. 146 916 (J. 1903, 136) durch Nitrodiacet-m-phenylendiamin (Ber. deutsch. 7, 1257) ebenfalls ein gelber Farbstoff erhalten wird, der sich von dem aus dem isomeren Ausgangsproduct hergestellten durch einen etwas gelberen Ton unterscheidet. Man kann zur Darstellung des Farbstoffes nach dem im Hauptpatent angegebenen Beispiel verfahren. Der dabei erhaltene Farbstoff bildet ein gelbbraunes Pulver, das sich in Schwefelnatrium, schwerer in Natronlauge, mit bräunlich gelber Farbe löst. Der rohe, in der Schmelze erhaltene Farbstoff kann direct zum Färben verwendet werden.

Nach dem fernerem Zusatz (D. R. P. Nr. 154 108) hat sich gezeigt, dass die Reaction glatter und gleichmässiger verläuft, wenn man der Schmelze solche hochsiedenden aromatischen Amine, wie Benzidin, α -Naphthylamin u. dgl., zusetzt, die allein mit Schwefel verschmolzen keinen Farbstoff liefern. Der Zusatz dieser Amine scheint die Reaction in eigenthümlicher Weise zu beeinflussen, was schon daraus hervorgeht, dass ohne diesen Zusatz fast ausschliesslich schweflige Säure entwickelt wird, während bei Gegenwart dieser Amine überwiegend Schwefelwasserstoff und nur ein wenig schweflige Säure entsteht. — 6 Th. Schwefel, 1 Th. Benzidin und 1 Th. Nitrodiacetyl-p-phenylendiamin werden unter Rühren allmählich auf 230 bis 240° erhitzt und bei dieser Temperatur so lange gehalten, bis die Entwicklung von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff aufgehört hat. Der so erhaltene Farbstoff kann, nachdem er gut gemahlen ist, direct zum Färben verwendet werden und erzeugt auf ungebeizter Baumwolle sehr lebhaft gelbe Töne, die den in den Pat. 146 916 und 147 729 beschriebenen an Klarheit noch überlegen sind. — Aehnliche Farbstoffe werden erhalten,

wenn man in dem vorstehenden Beispiel das Nitrodiacetyl-p-phenylen-diamin durch Nitrodiacetyl-m-phenylen-diamin und das Benzidin durch α -Naphthylamin oder analog wirkende Basen ersetzt. Selbstverständlich kann man die Mengenverhältnisse in dem gegebenen Beispiel variiren, ohne dass wesentlich andere Erfolge erzielt werden.

Zur Darstellung gelber, Baumwolle direct färbender schwefelhaltiger Farbstoffe aus Nitrodiacet-p-phenylen-diamin erhitzt dieselbe Actiengesellschaft (D. R. P. Nr. 150 915) die genannten Stoffe mit Schwefelnatrium und Schwefel in wässriger Lösung unter Druck. In eine Lösung von 150 Th. krystallisirtem Schwefelnatrium, 60 Th. Schwefel und 200 Th. Wasser werden bei etwa 90° 40 Th. Nitrodiacet-p-phenylen-diamin eingetragen und dieses Gemisch im Autoclaven 4 bis 5 Stunden auf 170 bis 180° erhitzt. In dem Reaktionsgemisch ist der entstandene Farbstoff zum Theil ausgeschieden und kann durch Abfiltriren isolirt werden; der in Lösung befindliche Theil lässt sich leicht durch Zusatz von Kochsalz abscheiden; auch durch Ansäuern kann der Farbstoff ausgefällt werden. — Der so gewonnene Farbstoff ist ein braungelbes Pulver, das sich in Wasser unter Zusatz von Schwefelnatrium mit gelber Farbe löst. Er färbt in schwefelnatriumhaltiger Flotte Baumwolle direct in lebhaften gelben Tönen an, die durch Nachbehandlung mit Kupfer- und Chromsalzen vertieft und in ihrer Echtheit noch erhöht werden. Der Farbstoff aus Nitrodiacet-m-phenylen-diamin gibt etwas trübere Färbungen; seine chemischen und physikalischen Eigenschaften sind jedoch denen des oben beschriebenen Farbstoffes aus der Paraverbindung sehr ähnlich.

Zur Darstellung eines gelben Schwefelfarbstoffes verschmilzt dieselbe Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 152 717) das in alkalischer Lösung hergestellte Reductionsproduct des Nitrodiacet-p-phenylen-diamins mit Schwefel unter Zusatz hochsiedender aromatischer Basen. — 25 g Schwefel, 10 g Benzidin und 10 g Reductionsproduct des Nitrodiacet-p-phenylen-diamins werden so lange auf 200 bis 210° erhitzt, bis die Entwicklung von Schwefelwasserstoff aufgehört hat, wozu etwa 3 Stunden erforderlich sind. Die erkaltete Schmelze wird gut gemahlen und kann alsdann direct zum Färben verwendet werden. Sie löst sich in heissem Schwefelnatrium und färbt Baumwolle in klaren gelben Tönen an.

Zur Darstellung eines blauen Schwefelfarbstoffes erhitzt dieselbe Actiengesellschaft (D. R. P. Nr. 149 637) p.p'-Dioxydiphenylamin mit Schwefel auf Temperaturen über 180°. 10 Th. p.p'-Dioxydiphenylamin und 30 Th. Schwefel werden zusammen auf 230 bis 240° erhitzt. Es entwickelt sich lebhaft Schwefelwasserstoff und die anfangs dünnflüssige Masse wird nach und nach dickteigig. Sobald die Schwefelwasserstoffentwicklung zu Ende geht, hört man mit dem Erhitzen auf und lässt die Masse erkalten. Dieselbe bildet nach dem Zermahlen ein blauschwarzes Pulver, welches direct in den Handel gebracht werden kann. Das so dargestellte Product löst sich in Natron-

lauge mit dunkelgrünlich blauer Farbe auf und erzeugt auf ungebeizter Baumwolle kräftige indigoblaue Töne; durch Nachbehandlung mit Wasserstoffsuperoxyd wird die Nüance noch lebhafter und gleichzeitig etwas violetter. — Der Farbstoff löst sich in Schwefelnatrium beim Erwärmen mit grüner Farbe; in Alkohol ist er unlöslich, ebenso in conc. Schwefelsäure. Beim Erwärmen mit letzterer löst er sich zum Theil mit blauer Farbe. — Anstatt das Reactionsproduct gleich zum Färben zu benutzen, kann man dasselbe auch in verdünnter Natronlauge auflösen und aus dieser Lösung den Farbstoff durch Einblasen von Luft oder Kohlensäure ausfällen.

Zur Darstellung Baumwolle direct braun färbender Schwefelfarbstoffe behandelt die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 147 990) Toluylenroth, Neutralviolett, Diamidomethylphenazin bez. deren Sulfosäuren mit Schwefel und Schwefelalkali. — 250 Th. Toluylenrothbase werden in 625 Th. auf 180° erwärmten, geschmolzenen Schwefel eingetragen. Die Temperatur wird allmählich bis auf etwa 230° gesteigert, und es wird so lange erhitzt, bis in der Schmelze kein unverändertes Toluylenroth mehr nachzuweisen ist, was nach mehrstündiger Einwirkung der Fall ist. Die Schmelze wird darauf bis auf 170 bis 180° abgekühlt, mit 1875 Th. krystallisirtem Schwefelnatrium versetzt und bei etwa 140 bis 180° zur Trockne gebracht. — Das erhaltene Reactionsproduct kann ohne Weiteres nach den für Schwefelfarbstoffe üblichen Methoden zum Färben von Baumwolle verwendet werden. Der Farbstoff färbt die pflanzliche Faser in braunen, etwas rothstichigen Tönen an. Die Färbungen zeichnen sich durch vorzügliche Echtheitseigenschaften bei der Belichtung wie in der Wäsche aus. Der Farbstoff besitzt ferner ein gutes Egalisirungsvermögen. Er lässt sich auf der Faser den üblichen Nachbehandlungsmethoden unterwerfen. Durch Bichromat und Essigsäure bei Gegenwart von Kupfervitriol wird die Echtheit der Färbungen noch erhöht, ohne dass die ursprüngliche Nüance wesentlich verändert wird. Wasserstoffsuperoxyd verleiht den Färbungen einen rötheren Ton, während Nachbehandlung mit Nitrosamin eine Verschiebung der Nüance nach Gelb verursacht. — 30 Th. Toluylenrothbase werden allmählich unter Kühlung in 120 bis 150 Th. Oleum von 23 Proc. Anhydridgehalt eingetragen. Nach mehrstündigem Stehen wird die Lösung auf 50 bis 60° erwärmt und so lange bei dieser Temperatur gehalten, bis eine Probe sich in verdünnter Natronlauge vollständig auflöst. Nach dem Erkalten wird das Reactionsgemisch auf Eis gegossen, die ausgeschiedene Sulfosäure abfiltrirt, gewaschen und getrocknet. Sie stellt ein metallisch grünlänzendes Pulver dar, welches sich in Wasser schwer, leicht in Alkalien und auch Alkalicarbonaten löst. Aus diesen Lösungen kann sie durch Säuren wieder ausgefällt werden. 22 Th. der so erhaltenen Sulfosäure werden allmählich in ein auf etwa 180° erwärmtes, geschmolzenes Gemisch von 40 Th. Schwefel und 100 bis 120 Th. krystallisirtem Schwefelnatrium eingetragen. Die Temperatur wird dann allmählich auf 230 bis 240° erhöht.

Nach mehrstündigem Erhitzen ist die Farbstoffbildung beendet. Die Schmelze kann ohne Weiteres zum Färben verwendet werden. Sie färbt Baumwolle in ähnlichen Tönen an wie der aus Toluylenrothbase erhaltene Farbstoff. — 200 Th. Neutralviolett (Base) werden in 500 Th. auf 180° erwärmten und geschmolzenen Schwefel ziemlich rasch eingetragen. Darauf wird die Temperatur auf 240° gesteigert und so lange erhitzt, bis in der Schmelze kein Neutralviolett mehr nachzuweisen ist. Die Schmelze wird dann nach dem Erkalten in 1500 Th. auf etwa 150° erwärmtes und geschmolzenes krystallisirtes Schwefelnatrium eingetragen und die Lösung bei 140 bis 180° zur Trockne gebracht. Der erhaltene Farbstoff färbt ähnlich, wie der nach dem 1. Beispiel erhaltene. — In analoger Weise verfährt man bei Anwendung des aus p-Phenylendiamin und m-Toluyldiamin erhaltenen Diamidomethylphenazins. Der hierbei erhaltene Farbstoff ist jedoch farbschwächer.

Herstellung eines schwarzen Schwefelfarbstoffes. Dieselbe Bad. Fabrik (D. R. P. Nr. 148 280) ändert das Verfahren des Pat. 144 765 (J. 1903, 554) dahin, dass an Stelle des aus Nitrosophenol und Chlordinitrobenzol (1.2.4) erhältlichen Condensationsproductes, hier das Condensationsproduct aus Nitroso-o-kresol und Chlordinitrobenzol verwendet wird. — 1 Th. Nitroso-o-kresol, 1,1 Th. Natriumacetat (krystallisirt), 1,5 Th. 1.2.4-Chlordinitrobenzol werden in 10 Th. Alkohol bei etwa 50° aufgelöst. Der nach mehreren Stunden völlig ausgeschiedene Toluchinonoximäther wird abgesaugt, nacheinander mit Alkohol, verdünnter Soda und Wasser nachgewaschen und so direct in guter Reinheit und Ausbeute erhalten. Er schmilzt bei 154°. — 1 Th. dieser Verbindung wird nun bei etwa 80° in eine Lösung von 4 Th. Schwefelnatrium (kryst.) und 1,2 Th. Schwefel in 2 Th. Wasser eingetragen. Die Temperatur der Schmelze wird hierauf so lange bei 115° gehalten, bis ein Entweichen von Ammoniak und Schwefelwasserstoff nicht mehr stattfindet. Die so erhaltene Schmelze kann bei 130 bis 200° getrocknet werden und direct zum Färben Verwendung finden. Sie bildet eine schwarze Masse, welche sich in Wasser mit dunkelgrüner Farbe auflöst; aus diesen Lösungen kann der Farbstoff z. B. durch Säuren gefällt werden. Er färbt Baumwolle in schwefelnatriumhaltigem Bade grünlich-schwarz an, doch schlägt die Nuance durch Einwirkung von Luftsauerstoff oder bei Behandlung mit Metallsalzen, wie z. B. Kupfersulfat und Bichromat, in Schwarz um.

Zur Darstellung blauer schwefelhaltiger Baumwollfarbstoffe behandelt dieselbe Bad. Fabrik (D. R. P. Nr. 150 546) die aus Alkyl-p-phenylendiaminen und Phenolen erhältlichen Indophenole in Gegenwart von Naphtolen mit Schwefel und Schwefelalkali. — 120 Th. Schwefelnatrium und 30 Th. Schwefel werden bei 90° geschmolzen und 15 Th. β -Naphtol zugegeben. In das Gemisch werden 22 Th. p-Dimethylamidindophenol langsam eingetragen. Die dünnflüssige Masse wird zur Verdampfung des Wassers unter zeitweisem Umrühren auf 130° erwärmt, wobei eine gleichmässige Paste entsteht.

Man erwärmt nun weiter auf 140° und hält die Temperatur während etwa 3 Stunden bez. bis die Farbstoffbildung beendet ist, zwischen 140 bis 160°. Die Schmelze löst sich fast ohne Rückstand in 2000 Th. Wasser und aus der Lösung wird der Farbstoff z. B. durch Einblasen von Luft ausgefällt. Er bildet in trockenem Zustande ein violettes, metallisch glänzendes Pulver, welches sich in wenig Schwefelalkali enthaltendem Wasser mit blauer Farbe löst und mit viel Schwefelalkali eine Leukoverbindung bildet, welche sich durch Salzsäure ausfällen lässt. In Natronlauge löst sich der Farbstoff beim Erwärmen mit blauer Farbe. In Alkohol ist er nicht löslich. Der Farbstoff färbt Baumwolle aus kaltem, wenig Schwefelnatrium enthaltendem Bade in reinblauen Tönen an; man kann ihn auch aus der Küpe färben. — An Stelle des genannten Indophenols können mit ähnlichem Erfolge die analogen Indophenole verwendet werden, ebenso kann man von den entsprechenden Leukoverbindungen ausgehen. — An Stelle von β -Naphtol lassen sich auch andere Oxynaphtaline, z. B. α -Naphtol verwenden.

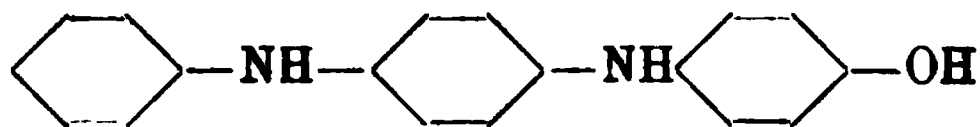
Zur Darstellung von violettblauen bis violetten substantiven Schwefelfarbstoffen behandelt die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 152 689) die durch Zusammenoxydiren von o-o-Dichlor-p-phenylendiamin und Phenolen erhältlichen Indophenole bez. die zugehörigen Diphenylaminderivate mit Schwefel und Schwefelalkali. 75 Th. o-o-Dichlor-p-phenylendiamin werden in 3500 Th. Wasser und 320 Th. Salzsäure vom spec. Gew. 1,15 gelöst. Hierzu fügt man eine Auflösung von 42 Th. Phenol in 1000 Th. Wasser, kühlt auf 0° ab und versetzt noch mit 2000 Th. Eis. Alsdann wird eine Lösung von 80 Th. Bichromat in 400 Th. Wasser unter Umrühren auf einmal zugegeben. Das Indophenol scheidet sich sofort in nahezu quantitativer Ausbeute als metallisch glänzende, dunkelviolette Masse ab. Nach Zusatz einer Lösung von 109 Th. krystallisirtem Natriumacetat in 400 Th. Wasser wird das Indophenol abfiltrirt bez. abgesaugt, gut ausgewaschen, gepresst und getrocknet. Es bildet alsdann ein kupferrothes, beim Reiben einen bronzefarbenen Metallglanz annehmendes Pulver, welches sich in Chloroform, Aceton und Aether mit carminrother, in Alkohol mit violettrother Farbe auflöst. Durch reducirende Mittel, z. B. durch Schwefelnatrium in wässriger Lösung, wird das Indophenol ausserordentlich leicht zum zugehörigen Diphenylamin reducirt. Letzteres lässt sich aus seinen Lösungen in farblosen Krystallen abscheiden. Es löst sich sehr leicht in verdünnter Natronlauge auf; die Lösung färbt sich an der Luft schön rothstichigblau, und es fällt dann allmählich das Indophenol als kupferfarbener Niederschlag aus. Das Diphenylamin löst sich ferner in ziemlich concentrirter heisser Salzsäure auf und beim Erkalten krystallisirt das Chlorhydrat in feinen, verfilzten Nadelchen aus. — An Stelle von Phenol kann man auch andere Phenole, wie o-Kresol oder m-Kresol u. s. w., verwenden. — Zur Darstellung der Schwefelfarbstoffe werden 80 Th. des aus o-o-Dichlor-p-phenylendiamin und Phenol erhaltenen Indophenols in eine Lösung von 240 Th. krystallisirtem Schwefelnatrium in 240 Th. Wasser

eingetragen. Alsdann werden 40 Th. Schwefel zugegeben und die in einem Rührkessel befindliche bräunliche Lösung so lange eingedampft, bis die Temperatur derselben auf etwa 120° gestiegen ist. Der Kessel wird nun geschlossen, mit Rückflusskühler versehen und der Kesselinhalt so lange erhitzt, bis das Ausgangsmaterial vollkommen bez. nahezu vollkommen verschwunden ist. Das grünlichbraune Reaktionsgemenge wird darauf mit 3500 Th. kochendem Wasser aufgenommen, von etwas Unge löstem abfiltrirt und durch das Filtrat Luft geleitet. Es scheidet sich der Farbstoff als dunkles, fast schwarzes Pulver ab. Dasselbe wird abfiltrirt, gepresst und getrocknet. Aus 80 Th. Indophenol wurden etwa 184 Th. Farbstoff gewonnen. — Der Farbstoff ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich; von concentrirter Schwefelsäure wird er mit blauer Farbe aufgenommen, wenig Schwefelnatrium löst ihn mit blauvioletter Farbe, ein Ueberschuss desselben führt aber schon in der Kälte auffallend leicht Reduction zur Leukoverbindung herbei, eine Eigenschaft, die der Farbstoff mit dem angewendeten Indophenol theilt. Aus solchen schwefelalkalischen Lösungen färbt er ungebeizte Baumwolle in graugrünen bis graublauen, sehr farbschwachen Tönen an, die aber beim Verhängen an der Luft sehr rasch in ein tiefes Violett übergehen. — Einen Farbstoff von gleichen Eigenschaften erhält man auch, wenn man in obigem Beispiel das Indophenol durch das zugehörige Diphenylamin ersetzt oder wenn man das Indophenol bez. das entsprechende Diphenylamin in der für die Darstellung von Schwefelfarbstoffen üblichen Weise mit Alkalipolysulfid bei höherer Temperatur, z. B. etwa 160°, verschmilzt. In diesem Falle kann man entweder die Rohschmelze direct zum Färben verwenden oder auch erst den Farbstoff aus der wässerigen Lösung derselben durch Einleiten von Luft ausfällen. — In gleicher Weise verfährt man unter Anwendung der anderen nach Beispiel I erhältlichen Indophenole.

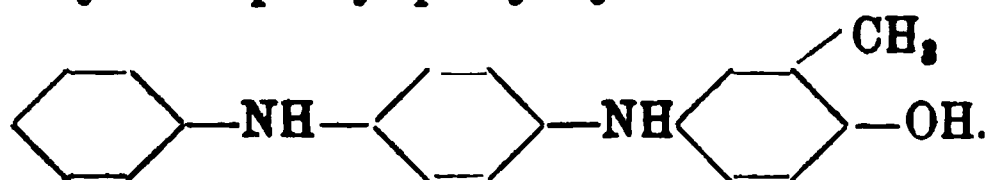
Herstellung eines gelben Schwefelfarbstoffes. Dieselbe Bad. Fabrik (D. R. P. Nr. 153 518) ändert das Verfahren des Pat. 144 762 (1903, 143) dahin, dass man an Stelle von m-Toluylendithioharnstoff ein Gemisch desselben mit Benzidin anwendet. — Ein Gemisch von 30 g m-Toluylendithioharnstoff und 30 g Benzidin wird unter Rühren bei etwa 130 bis 140° in 120 g geschmolzenen Schwefel eingetragen. Die Temperatur wird allmählich erhöht und einige Stunden bei etwa 200 bis 215° gehalten, bis die Schwefelwasserstoffentwicklung beendet ist. Die erkaltete Schmelze wird fein gepulvert. Das so erhaltene geschwefelte Product löst sich auf Zusatz von Schwefelalkali oder Aetzalkalien leicht in heissem Wasser und kann auf diese Weise direct zum Färben verwendet werden. Man kann das Reaktionsproduct auch nachträglich mit Schwefelalkali bei mässiger Temperatur behandeln und so in eine direct wasserlösliche Form überführen. — Der Farbstoff besitzt gute Echtheitseigenschaften und färbt ungebeizte Baumwolle in schwefelgelben Tönen an.

Zur Darstellung blauer substantiver Farbstoffe behandelt dieselbe Bad. Fabrik (D. R. P. Nr. 153 361) die aus aromatischen Alkyl-p-diaminthiosulfosäuren und Phenol erhältlichen Indophenolthiosulfosäuren bez. die daraus entstehenden Thiazine bei Gegenwart von Phenolen mit Schwefel und Schwefelalkali. — Es werden z. B. 240 Th. Schwefelnatrium (kryst.) in einem offenen Rührkessel so lange erhitzt, bis die Innentemperatur auf etwa 136° gestiegen ist. Alsdann werden 85 Th. Phenol, 60 Th. Methylenviolett und 60 Th. Schwefel rasch nacheinander eingetragen. Es wird hierauf so lange ein Gemisch von Phenol und Wasser abdestillirt, bis die Innentemperatur auf etwa 142° gestiegen ist. Sobald diese Temperatur erreicht ist, wird der Kessel mit einem Rückflusskühler verbunden und so lange erhitzt, bis das Methylenviolett vollkommen oder nahezu vollständig verschwunden ist. Nach 2 bis 2½stündigem Erhitzen ist die Bildung des substantiven Farbstoffes bez. von dessen Leukoverbindung gewöhnlich beendet. Das Reaktionsgemisch wird darauf mit etwa 2000 Th. kochenden Wassers aufgenommen, von etwas Ungelöstem wird filtrirt und durch das Filtrat so lange Luft durchgeleitet, bis alle Leukoverbindung in den Farbstoff übergeführt ist. Der Farbstoff wird alsdann durch Zusatz von etwa 150 Th. Kochsalz unter gleichzeitigem Erhitzen ausgefällt und nach dem Abkühlen abfiltrirt, gepresst und getrocknet. Der Farbstoff stellt ein indigoartiges Pulver dar und kann direct zum Färben verwendet werden. — Er färbt Baumwolle aus schwefelalkalischem Bade unter Zugabe von Kochsalz in blauen Tönen an, und zwar ist es am zweckmässigsten, kalt zu färben. Die erhaltenen Färbungen besitzen ausgezeichnete Echtheitseigenschaften; sie lassen sich den üblichen Nachbehandlungen unterwerfen, wodurch unbeträchtliche Nüancenverschiebungen hervorgerufen werden. Durch Einwirkung von Kupfervitriol und Essigsäure wird eine Erhöhung der Waschechtheit erreicht. — In analoger Weise verfährt man bei Anwendung analoger anderer Indophenolthiosulfosäuren bez. der zugehörigen Thiazine. Ausserdem kann man an Stelle der Phenole auch Phenolalkali bez. eine Lösung der Phenole in Alkalilauge anwenden.

Zur Darstellung von blauen schwefelhaltigen Farbstoffen erhitzen Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 150 553) p-Arylamido-p-oxydiarylamine mit Polysulfiden. Besonders werthvolle Farbstoffe erhält man aus dem p-Phenylamido-p-oxydiphenylamin:



und dem p-Phenylamidophenyl-p-oxytolylamin:



27,6 k p-Phenylamido-p-oxydiphenylamin werden in 150 l Alkohol gelöst; man trägt 55 k trockenes Natriumpentasulfid ein und lässt

24 Stunden am Rückflusskühler kochen. Hierauf wird der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Wasser aufgenommen, wobei die Leukoverbindung des gebildeten Farbstoffes in Lösung geht. Man filtrirt und fällt aus dem Filtrat den Farbstoff durch Oxydation mit Hilfe eines Luftstromes aus. Der so gewonnene Farbstoff stellt trocken ein dunkelblaues, in Wasser unlösliches Pulver dar. Bei Gegenwart von Schwefelalkalien löst er sich leicht mit blauer Farbe und färbt aus dieser Lösung ungebeizte Baumwolle lebhaft indigoblau. — 60 k Schwefelnatrium und 30 k Schwefel werden zusammengeschmolzen und, sobald der Schwefel gelöst ist, 20 k p-Phenylamido-p-oxydiphenylamin eingetragen. Man steigert die Temperatur der Schmelze auf 140 bis 150° und behält dieselbe 2 bis 3 Stunden bei. Die Schmelze wird alsdann in Salzwasser von 20° B. eingeführt, wobei sich der Farbstoff abscheidet. Wendet man im 1. Beispiel 28,8 k p-Phenylamidophenyl-p-oxytolylamin an und verfährt im Uebrigen in gleicher Weise, so erhält man einen mehr rothblauen Farbstoff von sonst gleichen Eigenschaften.

Zur Darstellung eines orangebraunen Schwefelfarbstoffes erhitzen Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 152 595) das durch Erhitzen von m-Toluyldiamin mit Schwefel auf Temperaturen über 220° bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung erhältliche unlösliche Product mit concentrirten Lösungen von Aetzalkalien oder Sulfiden über 110°. — 50 k m-Toluyldiamin werden in 125 k Schwefel eingetragen, der in einem eisernen Rührkessel zum Schmelzen erhitzt ist. Sobald die stürmische Schwefelwasserstoffentwicklung aufgehört hat, bringt man die Masse in einen auf etwa 250° geheizten Raum und lässt ihn hier so lange, bis eine feste, spröde Masse entstanden und der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist. Man pulverisirt hierauf die Schmelze und trägt sie in 150 k zum Schmelzen gebrachtes, krystallisirtes Schwefelnatrium ein. Bei 110 bis 120° tritt lebhafte Reaction ein. Man schliesst dann das Gefäss und erhitzt weiter auf 120°, bis die Masse völlig wasserlöslich geworden ist. Durch Eintrocknen oder besser Ausfällen mit Säuren gewinnt man den Farbstoff. Er färbt ungebeizte Baumwolle orangebraun. Die Färbungen werden durch Behandlung mit Chromaten kaum verändert, durch Wasserstoff-superoxyd werden sie lebhafter.

Herstellung eines gelben Schwefelfarbstoffes der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 151 768). Durch Reduction von 1-Acetamido-2.4-dinitronaphtalin (Ann. 183, 274) mit Eisen und verdünnter Essigsäure wird das 1-Monoacet-2.4-triamidonaphtalin erhalten. Dasselbe krystallisirt aus der vom Eisen befreiten Reductionslauge in schwach bräunlich gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 189°. Das 1-Monoacet-2.4-triamidonaphtalin ist mässig löslich in kaltem, leicht löslich in kochendem Alkohol; schwer löslich in Benzol und Ligroin und sehr leicht in Eisessig. — Es wurde weiter gefunden, dass das Monoacettriamidonaphtalin zur Darstellung eines gelben Schwefelfarbstoffes von klarer, goldgelber Nüance vorzüg-

lich geeignet ist. Zu diesem Zwecke werden gleiche Mengen 1-Monoacet-2.4-triamidonaphtalin und Schwefel zusammengeschmolzen und die Schmelze etwa 5 Stunden auf höherer Temperatur, etwa 160° gehalten. Aus der anfänglich dünnflüssigen, braunen Schmelze entweichen Schwefelwasserstoff und Wasserdämpfe. Ist die Schmelze zäh geworden und hat die Gasentwicklung beinahe aufgehört, so lässt man erkalten, worauf die spröde Schmelze sich leicht zu einem braungelben Pulver vermahlen lässt. Der so erhaltene Farbstoff ist in kochender Schwefelnatriumlösung mit braungelber Farbe löslich. Die Lösung zeigt lebhaft gelbgrüne Fluorescenz und färbt ungebeizte Baumwolle in klaren, goldgelben Tönen an. Das Verhältniss von 1-Monoacet-2.4-triamidonaphtalin zu Schwefel kann auch anders gewählt werden. — Der nach Pat. 82 748 aus Nitroacet- α -naphtylamin bez. dessen Reductionsproduct herstellbare gelbe Schwefelfarbstoff ist im Vergleich zu demjenigen dieser Erfindung von trüber grünlichgelber Nüance und äusserst geringer Farbkraft.

Zur Darstellung eines gelben, schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffes erhitzen dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 156 177) 2.2₁-Diamido-4.4₁-oxaltoluid mit Schwefel auf Temperaturen über 170°. — 20 k Diamidooxaltoluid werden mit 60 k Schwefel unter steter Rührung verschmolzen. Bereits von 85° ab findet eine heftige Schwefelwasserstoffentwicklung statt, nach deren Beendigung die Temperatur auf 170 bis 200° gesteigert wird; die Schmelze wird während 6 bis 8 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Zur Reindarstellung wird der Farbstoff aus der Schwefelnatriumlösung fractionirt gefällt, und zwar wird die Fällung durch Luft, Kohlensäure oder Natriumbicarbonat ausgeführt. Hierbei wird der Farbstoff in ganz reiner Form erhalten und besitzt als solcher im pulverisirten Zustande eine rothbraune Farbe. Durch Schwefelnatriumlösung wird der Farbstoff leicht und vollständig in Lösung gebracht. Der Farbstoff ist durchaus verschieden von demjenigen, der nach Pat. 125 586 erhalten wird. Letzterer ist braun, während der nach dem vorliegenden Verfahren gewonnene Farbstoff gelb ist. — Das als Ausgangsmaterial zur Herstellung des Farbstoffes benutzte 2.2₁-Diamido-4.4₁-oxaltoluid ist das 2.2₁-Diamidoderivat des p-Oxyltoluids.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 157 103) hat sich gezeigt, dass ein Farbstoff von grösserer Alkaliechtheit, im Uebrigen aber von ganz denselben Eigenschaften erhalten wird, wenn man das Diamidooxaltoluid in einem solchen Verhältniss mit m-Toluyldiamin bei 150 bis 200° verschmilzt, dass auf jede CO-Gruppe des ersteren 1 Mol. des letzteren kommt und dann die entstandene Basenschmelze statt des 2.2₁-Diamido-4.4₁-oxaltoluids in der durch das Hauptpatent geschilderten Weise einer Schmelze mit Schwefel bei Temperaturen über 170° unterwirft. — 20 k der aus 1 Mol. 2.2₁-Diamido-4.4₁-oxaltoluid und 2 Mol. m-Toluyldiamin erhaltenen Schmelze werden mit 60 k Schwefel unter steter Rührung verschmolzen. Sobald die Schwefelwasserstoffentwicklung nachzulassen

beginnt, wird die Temperatur auf 170° gebracht; die Erhitzung der Schmelze wird während 6 bis 8 Stunden fortgesetzt, während welcher Zeit man die Temperatur der Schmelze langsam von 170 bis 200° steigert. Der so erhaltene Schwefelfarbstoff bildet in pulverisirtem Zustand ein rothbraunes Pulver, welches sich in kochenden Lösungen von Alkalien bez. Schwefelalkalien vollständig löst.

Zur Darstellung eines orangegelben Schwefelfarbstoffes erhitzen die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 152 027) den aus 1.2.4-Toluyldiaminmonorhodanat erhältlichen Amidotolylthioharnstoff mit Schwefel auf 200 bis 250°. Zur Herstellung von Amidotolylthioharnstoff werden 122 g 1.2.4-Toluyldiamin (1 Mol.) in 500 cc heissem Wasser gelöst und 100 cc Salzsäure 20° B. (1 Mol.) zugesetzt; man erhält so eine Lösung des einfach salzsauren Salzes. Diese Lösung wird unter Umrühren mit einer Lösung von 97 g Rhodankalium (1 Mol.) gemischt und dann auf dem Wasserbad eingedampft. Zur Umsetzung des gebildeten Rhodanats in den Thioharnstoff erhitzt man den Rückstand 6 bis 8 Stunden bei 120°. Die Masse wird gepulvert und zur Entfernung des Chlorkaliums mit Wasser ausgelaugt. Der Thioharnstoff ist schwer löslich in Wasser und Alkohol, leichter in heissen Säuren, leicht löslich in Eisessig. Aus Alkohol umkrystallisirt zeigt der Thioharnstoff den F. P. 170°. — Zur Darstellung des Farbstoffes werden in 150 g geschmolzenen Schwefel zwischen 170 bis 180° 50 g Amidotolylthioharnstoff eingetragen. Man erhitzt langsam unter Rühren auf 200° und hält die Temperatur etwa 5 Stunden auf 240 bis 250°. Der Farbstoff bildet eine braune, spröde Masse, unlöslich in Wasser, löslich in conc. heisser Schwefelnatriumlösung und conc. heisser Natronlauge mit brauner Farbe. Der Farbstoff kann direct so zum Färben verwendet oder durch Eindampfen der Lösung in Schwefelnatrium zuerst wasserlöslich gemacht werden. Er liefert im Schwefelalkalibad unter Kochsalzzusatz lebhafte und echte orangegelbe Töne.

Zur Darstellung eines orangefarbenen Schwefelfarbstoffes erhitzen dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 153 916) den aus m-Toluyldiamin mit Kaliumcyanat erhältlichen Toluyldiharnstoff mit Schwefel. — In 60 g geschmolzenem Schwefel werden bei 170 bis 180° 20 g Toluyldiharnstoff eingetragen, so dass die Schmelze im Fluss bleibt. Die Temperatur wird dann 1 Stunde auf 220 bis 230° und etwa 5 Stunden auf 200 bis 210° gehalten. Das Reactionsproduct kann direct zum Färben verwendet werden. Es bildet ein roth- bis schwarzbraunes Pulver, das sich mit brauner Farbe in heissem concentrirten Schwefelalkali leicht löst, in kaltem ist es nur schwer löslich. Auch heisse concentrirte Natronlauge löst den Farbstoff mit brauner Farbe. In wasserlöslicher Form gewinnt man den Farbstoff durch Eindampfen der Schwefelalkalilösung. — Die mit dem Farbstoff erhältlichen orangefarbenen Färbungen sind lichtecht und verändern sich nicht beim Seifen, Kochen mit Soda- oder Säurelösung.

Zur Darstellung eines blauen Schwefelfarbstoffes erhitzen die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 153 130) das durch Oxydation von p-p₁-Diamidodiphenylamin mit Phenol entstehende Indophenol nach der Reduction zu Di-p-oxyphenyl-p-p₁-diamidodiphenylamin zusammen mit Schwefelnatrium und Schwefel in wässriger oder alkoholischer Lösung. 199 Th. p-p₁-Diamidodiphenylamin werden mit 240 Th. Salzsäure 20° Bé. und 1000 Th. Wasser kochend gelöst und die Lösung mit Eiswasser auf 4000 Th. verdünnt. Zu der auf 0° abgekühlten Lösung wird eine ebenfalls auf 0° gekühlte Lösung von 188 Th. Phenol in 5000 Th. Wasser gegeben. Zu dieser Mischung lässt man unter fortwährendem Zusatz von Eis, um die Temperatur auf 0° zu halten, eine Lösung von 400 Th. Natriumbichromat in 6000 Th. Wasser von 0° und 1200 Th. Essigsäure 50 Proc. zufließen. Der sich ausscheidende blaue Niederschlag des Indophenols wird rasch abfiltrirt und mit Eiswasser ausgewaschen. Zur Reduction des Indophenols wird dasselbe in eine Lösung von 1000 Th. Schwefelnatrium und 1000 Th. Wasser, sowie 5000 Th. Alkohol eingeführt. Schon in der Kälte geht es grösstentheils mit röthlicher Farbe in Lösung und wird die Reduction durch Erwärmen auf etwa 60° beendet. Hierauf wird der Alkohol abdestillirt. Nach dem Filtriren wird aus dem Filtrat das Di-p-oxyphenyl-p-p₁-diamidodiphenylamin durch Essigsäure, Bicarbonat oder Bisulfit gefällt. Statt mit Schwefelnatrium kann die Reduction auch mit anderen Reductionsmitteln, z. B. Zinkstaub, bewerkstelligt werden. Das Diparaoxyphenyl-p-p₁-diamidodiphenylamin besteht aus farblosen Blättchen, welche leicht in Alkohol, schwer in Benzol löslich sind und den Schmelzpunkt von 208° zeigen. In wässrigen Alkalien tritt Lösung bei sofortiger Oxydation unter Blaufärbung ein. — 300 Th. Diparaoxyphenyl-p-p₁-diamidodiphenylaminbase werden mit 800 Th. krystallisirtem Schwefelnatrium, 340 Th. Schwefel und 400 Th. Glycerin etwa 6 Stunden am Rückflusskühler auf 100 bis 110° erhitzt. Schon bei 80° beginnt die Entwicklung von Schwefelwasserstoff und die Base geht allmählich in Lösung. Die Reaktionsmasse wird mit Wasser verdünnt, aufgekocht und filtrirt. In das gelbgrün gefärbte Filtrat wird Luft eingeleitet. Zuerst färbt es sich dunkelgrün, dann fällt der Farbstoff als dunkelblauer Niederschlag aus. Derselbe löst sich in Schwefelnatrium wieder mit grüner Farbe und färbt ungebeizte Baumwolle aus dieser Lösung in echten blauen, indigoähnlichen Tönen.

Zur Herstellung eines blauen Schwefelfarbstoffes erhitzen dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 153 994) das durch Oxydation von p-p¹-Diamidodiphenylamin mit Phenol im Molecularverhältniss 1:1 und darauf folgende Reduction des dabei entstandenen Indophenols erhältliche p-Oxyphenyl-p-p¹-diamidodiphenylamin zusammen mit Schwefelnatrium und Schwefel in wässriger bez. alkoholischer Lösung. 199 Th. fein gemahlenes p-p¹-Diamidodiphenylamin werden in 3000 Th. Wasser angeschlemmt und mit einer Lösung von 94 Th.

Phenol in 500 Th. Wasser und 115 Th. Natronlauge 40° Bé. vermischt und auf 0° abgekühlt. Sodann werden 2300 g Natriumhypochlorid, entsprechend 32 Th. activem Sauerstoff, unter gutem Rühren hinzufliessen gelassen. Das entstandene Indophenol scheidet sich als dunkelrothblau gefärbter Niederschlag aus. Es wird abfiltrirt und in eine Lösung von 250 Th. Schwefelnatrium in 5000 Th. Wasser eingetragen, worauf aufgeköcht und von ungelösten Verunreinigungen abfiltrirt wird. Aus dem klaren Filtrat kann das p-Oxyphenyl-p-p¹-diamidodiphenylamin durch Zusatz von Bisulfitlösung und Kochsalz in weissen Nadeln ausgeschieden werden. Aus Wasser lässt sich die neue Base umkrystallisiren. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 185°. — Zur Darstellung des blauen Schwefelfarbstoffes aus dem p-Oxyphenyl-p-p¹-diamidodiphenylamin werden in eine 110° warme Lösung von 80 Th. Schwefelnatrium, 34 Th. Schwefel und 10 Th. Wasser 30 Th. Base oder auch das dieser Menge entsprechende Indophenol eingetragen. Zweckmässig wird nun unter Zusatz von 36 Th. Glycerin 8 Stunden auf etwa 115° am Rückflusskühler erhitzt. Die Reaktionsmasse wird alsdann mit kochendem Wasser verdünnt, filtrirt und der Farbstoff durch Einleiten von Luft gefällt. — Der so gewonnene Farbstoff bildet in getrocknetem Zustande ein dunkelblaugrünes Pulver, das in Wasser, verdünnten Säuren und Sodalösung unlöslich ist. In Schwefelnatriumlösung löst sich der Farbstoff unter Reduction zu einer schwach olivengrün gefärbten Lösung, die beim Stehen an der Luft blaugrün wird. In dieser Lösung wird Baumwolle in blauen Tönen gefärbt. Die Färbungen zeichnen sich durch bemerkenswerthe Echtheit aus.

Herstellung eines blauen Schwefelfarbstoffes nach Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 148 341). In Pat. 108 872 ist eine Dinitrooxydiphenylamincarbonsäure beschrieben, die man durch Einwirkung der Chlordinitrobenzoësäure des Pat. 106 510 auf p-Amidophenol erhält. Durch Behandlung mit gelinden Reductionsmitteln geht das Dinitrodiphenylaminderivat in ein partielles Reductionsproduct über, welches beim Kochen mit Schwefelkohlenstoff einen Thioharnstoff liefert. Die Nitroamidooxydiphenylcarbonsäure bildet mit Natronlauge ein in heissem Wasser leicht mit rothgelber Farbe lösliches Natriumsalz. Verschmilzt man das Thioharnstoffderivat mit Schwefel und Schwefelnatrium, so erhält man einen Farbstoff, der Baumwolle direct mit trüber blauer Nuance anfärbt. Reinigt man den Farbstoff in der Weise, dass man die directe Schmelze in Wasser löst, die Lösung mit Natronlauge oder Kochsalz versetzt und alsdann durch Einleiten von Luft den Farbstoff ausfällt, so wird er dadurch von verunreinigenden Nebenproducten befreit und erzeugt alsdann auf Baumwolle etwas reinere Färbungen. Zu ihrer vollen Geltung kommen diese aber erst durch eine geeignete Nachbehandlung auf der Faser. Diese kann entweder in einem Verhängen an der Luft oder in einer Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd, Bichromat und Säure oder Fluorchrom bestehen. Die Darstellung und Reinigung des Farbstoffes erfolgt sonst genau nach den Angaben

des Hauptpat. 139 679 (J. 1903, 147). Der Farbstoff ist in Wasser unlöslich, in Schwefelnatrium löst er sich leicht auf, wobei aber beim Erwärmen Reduction zur Leukoverbindung erfolgt, die sich an der Luft leicht unter Blaufärbung oxydirt.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 148 342) wurde gefunden, dass man den gleichen Farbstoff erhält, wenn man den aus dem o-p-Diamido-p¹-oxydiphenylamin durch Kochen mit Schwefelkohlenstoff erhältlichen Thioharnstoff mit Schwefel und Schwefelnatrium verschmilzt. Das vorliegende Verfahren unterscheidet sich von dem des Pat. 139 099 (J. 1903, 146) insofern vortheilhaft, als man bei ersterem die Isolirung des o-Amido-p-nitro-p¹-oxydiphenylamins in reinem Zustande umgeht. Die Reduction des Dinitro-p¹-oxydiphenylamins zur Diamidoverbindung verläuft glatter als die zum p-Nitro-o-amido-p¹-oxydiphenylamin. Der Amidoharnstoff ist in Wasser unlöslich. — 12 k des Thioharnstoffes werden mit 60 k Schwefelnatrium, 40 k Schwefel 5 Stunden auf 140 bis 145° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Schmelze in Wasser gelöst, mit etwas Natronlauge versetzt und aus der Lösung durch Einleiten von Luft der gereinigte Farbstoff ausgefällt. Der Farbstoff färbt Baumwolle direct in grünlichblauer Nüance, die durch eine Nachbehandlung mit Ferricyankalium oder Wasserstoffsuperoxyd in ein klares lebhaftes Blau übergeht.

Zur Darstellung von schwarzen Schwefelfarbstoffen verschmelzen Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 150 834) ein Gemisch aus o-Nitrophenol und p-Phenylendiamin bez. Substanzen, die bei der Schwefelalkalischmelze p-Phenylendiamin ergeben, mit Schwefel und Schwefelnatrium im Verhältniss von Natriumtetrasulfid. 40 k Paraphenylendiamin, 15 k Orthonitrophenol oder dessen Natronsalz, 25 k Schwefelnatrium und 10 k Schwefel werden mit wenig Wasser zusammengemischt und in einem mit Abzug versehenen Kessel 4 bis 5 Stunden auf etwa 150° erhitzt. Die Schmelze wird dann mit Wasser verdünnt, angesäuert und der abgeschiedene Farbstoff filtrirt und getrocknet. Er färbt Baumwolle im Schwefelnatriumbade schwarz, in Wasser ist er unlöslich, in Natronlauge löst er sich mit blauer Farbe. — 20 k Paraphenylendiamin werden eingetragen in eine Lösung von: 15 k Orthonitrophenol in 25 k Schwefelnatrium, 12 k Natronlauge und 10 k Schwefel. Das Gemisch wird wie oben verschmolzen und aufgearbeitet. Der erhaltene Farbstoff färbt Baumwolle im Schwefelnatriumbade blauschwarz.

Zur Darstellung eines blauen Schwefelfarbstoffes verschmelzen Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 156 478) das aus Acetylamido-o-phenol und p-Phenylendiamin erhältliche Indophenol mit Schwefel und Schwefelnatrium. Die aus 138 g p-Nitranilin in der üblichen Weise durch Reduction erhaltene neutrale Lösung von p-Phenylendiamin wird mit der aus 109 g o-Amidophenol erhaltenen Lösung von Acetyl-o-amidophenolnatrium in 4 l Wasser versetzt. Man kühlt nun durch Eiszusatz auf 0° und lässt zu dem Gemische die Lösung von 1318 g Ferricyan-

kalium und 212 g Soda in 4 l Wasser zufließen. Das Indophenol scheidet sich als blauer Niederschlag ab, der filtriert, gewaschen und mit einer Lösung von 350 g krystallisiertem Schwefelnatrium in 3,5 l Wasser wieder aufgenommen wird. Aus der filtrierten Lösung scheidet sich nun durch Einleiten von Kohlensäure das nahezu farblose Leukoindophenol wieder ab. In Wasser ist es schwer löslich. Zur Darstellung des Farbstoffes wird das Leukoindophenol mit 1000 g Schwefelnatrium und 100 g Wasser gelöst, die Lösung von einem geringen Rückstand filtriert, mit 420 g Schwefel und 300 g Glycerin vermischt und offen bis auf 105° erhitzt. Sodann wird noch etwa 20 Stunden im Oelbade auf 120 bis 130° erhitzt. Die erhaltene Schmelze wird mit Wasser und Schwefelnatrium ausgezogen, der Auszug filtriert, durch Einleiten von Kohlensäure von Schwefel befreit und der geschwefelte Farbstoff selbst durch Luft abgeschieden. Getrocknet stellt er ein dunkles, bronzefarbiges Pulver vor, das Baumwolle in schwefelnatriumhaltigem Bad schön blau färbt.

Die Darstellung eines braunen, schwefelhaltigen Farbstoffes geschieht nach Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 157540) durch Verschmelzen von Triamidotoluol ($\text{CH}_3:\text{NH}_2:\text{NH}_2:\text{NH}_2 = 1:2:4:5$) mit Schwefel und Schwefelnatrium. — 80 k Schwefelnatrium werden mit etwas Wasser gelöst und mit 30 k Schwefel bei 110 bis 120° verschmolzen. In diese Schmelze trägt man nun unter gutem Rühren 30 k Anilin-azo-m-toluyldiamin ein und steigert alsdann allmählich die Temperatur. Der Azofarbstoff geht in Lösung und es tritt Reaction ein, welche bei etwa 160° ihren Höhepunkt erreicht hat. Das Anilin wird nun abgespalten und es bildet sich eine glatte dunkle Schmelze. Sobald diese eine etwas dickere Beschaffenheit angenommen hat, wird sie in einem Backofen zunächst noch 1 bis 2 Stunden auf 160 bis 170°, dann 3 bis 4 Stunden auf 200 bis 220° erhitzt. Man erhält so eine trockene, pulverisierbare, bräunlichschwarze Masse, welche Baumwolle intensiv braun mit gelblicher Uebersicht färbt.

Zur Darstellung von Baumwolle direct bläulich-olive-grün bis olive-gelbbraun färbenden, schwefelhaltigen Farbstoffen aus p-Amidophenol sowie seinen Derivaten und Substitutionsproducten erhitzt die Gesellschaft für chemische Industrie (D. R. P. Nr. 148024) mit Alkalipolysulfiden, bez. Schwefelalkalien und Schwefel, oder Alkalien sowie deren Carbonaten und Schwefel, oder allen anderen bis jetzt zum Schwefeln benutzten Materialien in Gegenwart von metallischem Kupfer. — In eine auf 110° erhitzte Mischung von 20 k Schwefel und 50 k krystallisiertem Schwefelnatrium trägt man allmählich 8 k p-Amidophenol oder p-Nitrophenol ein. Nun wird das Gemisch mit 1 hl heissem Wasser verdünnt und mit 1 k Kupferbronze versetzt, dann zu einem dickeren Brei eingedampft und bei 170° während 3 Stunden zur Trockne gebracht. Die so erhaltene, in Pulverform gebrachte Schmelze kann sofort als Farbstoff zu Färbereizwecken Verwendung finden und erzeugt auf ungebeizter

Baumwolle bläulich-grüne, licht- und luftbeständige Töne. — In eine auf 110° erhitzte Mischung von 20 k Schwefel und 50 k krystallisiertem Schwefelnatrium trägt man allmählich 8 k p-Amidophenol oder p-Nitrophenol ein. Nun wird das Gemisch mit 1 hl heissem Wasser verdünnt und mit 3 k Kupferbronze versetzt, dann zu einem dickeren Brei eingedampft und bei 170° während 3 Stunden zur Trockne gebracht. Die so erhaltene Schmelze erzeugt auf ungebeizter Baumwolle olive-grüne, licht-, luft- und waschechte Färbungen. Wendet man statt 3 k 10 k Kupferbronze an, so entsteht ein neuer, auf ungebeizter Baumwolle direct echt olive-gelbbraun ziehender Sulfinfarbstoff. — 10 k o-Chlor-p-Amido- (oder -Nitro)-Phenol werden in eine auf 110° erhitzte Lösung von 20 k Schwefel in 50 k krystallisiertem Schwefelnatrium unter Umrühren eingetragen, das Gemisch mit etwas Wasser verdünnt und mit 1 k Kupferbronze versetzt. Nun steigert man die Temperatur auf 140°, schliesslich auf 170 bis 180° und belässt das Reaktionsgemisch bei dieser Temperatur so lange, bis eine entnommene Probe keine Zunahme an Farbstoffbildung mehr zeigt. Die so erhaltene Schmelze wird gepulvert und kann sofort als Farbstoff Verwendung finden. In dieser Form ist er leicht löslich in Wasser und zieht auf ungebeizte Baumwolle in bläulich-grünen Nüancen. Auch hier wie bei p-Amido- (oder -Nitro)-Phenol schlägt bei Erhöhung des Kupferzusatzes die Nüance von blau-grün durch olive-grün in olive-braun um. — Zu einer Mischung von 50 k Schwefelnatrium und 10 k Schwefel werden bei 100 bis 110° 20 k 2.6-Dichlor-4-Amido-Phenol vom Schmelzpunkt 165 bis 166° (Ann. 234, 11) oder die entsprechende Menge 2.6-Dichlor-4-nitrophenol allmählich zugesetzt und in die erhaltene Mischung 1 k Kupferbronze eingetragen. Man setzt etwas Wasser zu und trocknet unter fortwährendem Rühren die Schmelze ein. Schliesslich erhitzt man so lange auf 170 bis 180°, bis die Farbstoffbildung beendet ist. Die in Wasser lösliche Schmelze kann direct zum Färben Verwendung finden und zieht auf ungebeizte Baumwolle in grünen Tönen. Auch hier ist wie in den vorigen Beispielen bei Anwendung grösserer Kupfermengen die Erscheinung des Farbenumschlages nach olive-braun zu beobachten.

Die Entwicklung der Schwefelfarbstoffe bespricht H. Bots (Färbz. 1904, 104).

Schwefelfarbstoffe. Nach P. Friedländer und F. Mauthner (Z. Farben. 1904, 333) ist für das Zustandekommen eines Schwefelfarbstoffes erforderlich: 1. 1 Mol. mit einer oder mehreren chromophoren Gruppen, die den verschiedensten Farbstoffkategorien angehören können; 2. das Vorhandensein von Disulfidgruppen in diesem gefärbten Molecül, die durch die Aufspaltung in —SH die Löslichkeit in Schwefelnatrium bedingen, sich beim Färbeprocess mit hinreichender Schnelligkeit wieder regeneriren und dadurch die Waschechtheit der Färbung hervorrufen; 3. die mit 1. und 2. nicht nothwendig zusammenhängende Eigenschaft ungebeizte Baumwolle in Schwefelnatrium anzufärben. — Auf die theoretische Besprechung muss verwiesen werden.

Im medialreinblau untersuchten eingehend R. Gnehm und F. Kaufler (Ber. deutsch. 1903, 2617 u. 3032).

3. Farbstoffe der Benzolgruppe. Zur Darstellung sensibilisierend wirkender Farbstoffe der Cyaninreihe unterwirft die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 155 541) im Pyridinkern methylierte Chinolinalkylhaloide, wie z. B. Chinaldin-, Lepidin-, Dimethylchinolinalkylhaloide, für sich allein oder in Gemischen miteinander oder aber in Mischung mit Chinolinalkylhaloiden einer Oxydation in alkalischer Lösung. Man oxydirt z. B. 20 g Chinaldinjodalkylat, in 500 cc Wasser gelöst, mit 25 g Ferricyankalium und 50 cc conc. Natronlauge. Das sich ausscheidende bronzeglänzende Reactionsproduct wird durch Extraction mit Aether von Verunreinigungen befreit. Es hinterbleibt dann ein Farbstoff, der sich in Alkohol mit blauer Farbe, in verdünntem Alkohol blauviolett löst. Er besitzt einen Absorptionsstreifen im Orange, einen zweiten im Gelb und einen dritten schwächeren im Grün. Der Farbstoff sensibilisirt photographische Schichten weiter nach roth als die bisher bekannten Cyaninfarbstoffe. — Anstatt mit Ferricyankalium zu oxydiren, kann auch ein anderes Oxydationsmittel, wie z. B. Persulfat, zur Verwendung gelangen. In diesem Falle wird die Oxydation bei Benutzung der angegebenen Menge von Chinaldinjodalkylat mit einer wässerigen Lösung von 20 g Ammoniumpersulfat unter Zusatz von etwa 25 cc conc. Natronlauge ausgeführt. Die weitere Aufarbeitung und Isolirung des Farbstoffes bleibt die gleiche wie vorstehend beschrieben. — Ersetzt man das Chinaldinjodalkylat durch die äquivalente Menge des p-Toluchinaldinjodäthylats, so entsteht ein Farbstoff, dessen verdünnte alkoholische Lösung etwas reinblauer gefärbt ist. Der Farbstoff zeigt einen Absorptionsstreifen zwischen gelb und orange. — Bei Anwendung von Lepidinjodäthylat entsteht ein dem vorstehend beschriebenen ähnlicher Farbstoff, der einen schmalen Absorptionsstreifen im Orange zeigt und dessen verdünnte alkoholische Lösung grünblau gefärbt ist.

Zur Darstellung von halogensubstituirten Phenylglycin-o-carbonsäuren lässt die Badische Anilin- u. Soda-fabrik (D. R. P. Nr. 148 615) Halogene auf Phenylglycin-o-carbonsäure oder ω -Cyanmethylantranilsäure einwirken und verseift in letzterem Falle nachträglich. 195 Th. Phenylglycin-o-carbonsäure werden in 600 Th. Eisessig suspendirt und hierauf unter Umrühren allmählich 160 Th. Brom hinzugefügt. Man lässt einige Stunden stehen und giesst das Reaktionsgemisch alsdann in Wasser. Man filtrirt ab und wäscht so lange, bis im Filtrat keine Halogenwasserstoffsäure mehr nachweisbar ist. Die erhaltene Monobromphenylglycin-o-carbonsäure kry-stallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln, welche bei 228° schmelzen. — Wendet man an Stelle von 160 Th. Brom 71 Th. Chlor an, welches man unter Kühlung einleitet, so erhält man unter im Uebrigen gleichen Reaktionsbedingungen eine Monochlorphenylglycin-o-carbonsäure, welche

nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 210 bis 215° schmilzt. Setzt man das Einleiten des Chlors weiter fort, z. B. so lange, bis 142 Th. desselben verbraucht sind, so entsteht eine Dichlorphenylglycin-o-carbonsäure vom Schmelzpunkt 237 bis 238°. Dieselbe wird in gelben Nadeln aus Alkohol erhalten. Der Eisessig kann auch durch Benzol, Ligroin u. s. w. ersetzt werden. — Zur Darstellung der Halogenphenylglycin-o-carbonsäuren aus ω -Cyanmethylantranilsäure werden 176 Th. ω -Cyanmethylantranilsäure in 600 Th. Eisessig suspendirt und 160 Th. Brom unter Kühlung hinzugefügt. Es tritt zunächst Lösung ein, worauf sich nach einiger Zeit die Brom- ω -cyanmethylantranilsäure ausscheidet. Sie wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol gelbe Nadeln, welche bei 209 bis 210° schmelzen. In analoger Weise erhält man durch Einwirkung von 71 Th. bez. 142 Th. Chlor eine Mono- bez. Dichlor- ω -cyanmethylantranilsäure; erstere schmilzt bei 199 bis 200°, letztere bei 222 bis 223°. — Die so gewonnenen Halogencyanmethylantranilsäuren werden mit überschüssigem Alkali so lange gekocht, als noch Ammoniak entweicht. Man kühlt die Lösung ab und fällt die entstandenen Halogenphenylglycin-o-carbonsäuren durch überschüssige Schwefelsäure o. dgl. aus; dieselben sind identisch mit den in vorher beschriebener Weise aus der Phenylglycin-o-carbonsäure erhältlichen Halogenderivaten.

Zur Darstellung orangegelber Farbstoffe erhitzt dieselbe Bad. Fabrik (D. R. P. Nr. 151 206) Diamidoacridinfarbstoffe, wie Acridingelb und Benzoflavin, oder die Chlorhydrate der Leukoverbindungen dieser Diamidoacridinfarbstoffe mit Glycerin. 10 Th. Acridingelb und 20 Th. Glycerin werden in einem emaillirten, im Oelbad sitzenden Kessel 4 bis 6 Stunden auf etwa 170 bis 180° erhitzt. Die Schmelze wird dann in 200 Th. Wasser kochend gelöst. Die erhaltene Lösung wird mit Kochsalz versetzt und der harzförmig abgeschiedene Farbstoff nach Entfernung der Mutterlauge unter Zusatz von 7 Th. Salzsäure von 20° Bé. auf dem Wasserbad getrocknet. — Nach dem Mahlen bildet der neue Farbstoff ein rothbraunes Pulver; er löst sich sehr leicht in kaltem Wasser mit tief orangegelber Farbe. Auf tannirter Baumwolle sowie auf Leder liefert er lebhaftes Orangetöne. — 10 Th. Benzoflavin werden mit 15 Th. Glycerin 5 Stunden auf 165 bis 170° erhitzt. Die Schmelze wird in etwa 1000 Th. kochendem Wasser unter Zusatz von 2 Th. Salzsäure 20° Bé. gelöst und die filtrirte Lösung wie oben weiter verarbeitet. Der erhaltene Farbstoff bildet wie Benzoflavin ein orangegelbes Pulver; er ist in Wasser schwerer löslich als der aus Acridingelb gewonnene. — Auf tannirter Baumwolle und auf Leder liefert er sehr reine und lebhaftes orangegelbe Nuancen. — An Stelle von Acridingelb und Benzoflavin können auch die Chlorhydrate der Leukoverbindungen dieser Farbstoffe mit Glycerin verschmolzen werden. Das Verfahren bleibt im Uebrigen das gleiche und die Producte sind identisch mit den aus Acridingelb und Benzoflavin erhaltenen.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 151 207) hat sich gezeigt, dass bei der Einwirkung von Glycerin auf das nach Pat. 45 294 aus m-Nitrobenzaldehyd und m-Toluylendiamin erhältliche Metaamidobenzoflavin gleichfalls ein neuer werthvoller Farbstoff entsteht. 80 Th. Metaamidobenzoflavin werden mit 160 Th. Glycerin 3 Stunden lang auf 165 bis 170° erhitzt. Die Schmelze wird dann in 3200 Th. Wasser unter Zusatz von 5 Th. Salzsäure 20° Bé. kochend gelöst. Aus der filtrirten Lösung fällt man den Farbstoff mit Kochsalz, filtrirt, presst und trocknet. — An Stelle des Metaamidobenzoflavins kann auch das Chlorhydrat der Leukobase dieses Farbstoffes angewendet werden, ohne dass das Verfahren eine Aenderung erleidet. Der so erhaltene Farbstoff bildet gemahlen ein ziegelrothes Pulver, ist in Wasser leicht löslich und färbt tannirte Baumwolle sowie Leder in sehr reinen orangegelben Nuancen.

Zur Darstellung orangerother Farbstoffe der Acridinreihe erhitzen die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 152 662) die durch Alkylierung von Acridingelb mit Salzsäure und Alkohol darstellbaren orangegelben Farbstoffe oder deren Leukoverbindungen mit concentrirter Schwefelsäure und mehr als 1 Mol. Formaldehyd in offenen Gefässen auf höhere Temperatur. — 50 k des durch Alkylierung von Acridingelb mit Salzsäure und Alkohol erhaltenen Farbstoffes (Salz oder Base) bez. dessen Leukoverbindung werden gelöst in etwa 500 k Schwefelsäure 66° Bé., bei etwa 50°, 30 bis 50 k Formaldehyd zugesetzt und unter Umrühren etwa 1 Stunde lang auf 150 bis 170° erhitzt. Die Lösung wird nach dem Erkalten in 15 hl Wasser gegossen, mit ungefähr 200 k Kochsalz geringe Mengen eines bräunlich färbenden Farbstoffes ausgesalzen, filtrirt und aus dem Filtrat durch Zusatz von etwa 100 k Chlorzink und von so viel Alkali, bis der grössere Theil der Schwefelsäure neutralisirt ist, der vollkommen niedergeschlagen. Der Farbstoff bildet getrocknet ein braunrothes Pulver, welches in Wasser mit orangegelber Farbe leicht löslich ist und tannirte Baumwolle und Leder in orangerotheren Tönen anfärbt. Der Farbstoff besteht zum geringeren Theil aus einem Acridin-, zum grössten Theil aber aus einem Acridiniumfarbstoff, die sich auf Grund ihres verschiedenen Verhaltens gegen Ammoniak leicht trennen lassen.

Zur Herstellung von Chinolinfarbstoffen bringen dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 154 448) Salze von solchen Chinolinumbasen, die im Pyridinkern keine Methylgruppe tragen, in alkoholischer Lösung mit Alkalien zusammen. 28,5 g Chinolinjodäthylat werden in 15 cc Methylalkohol gelöst und zur kochenden Lösung 28 cc 10proc. methylalkoholischer Aetzkalilösung in zwei Portionen zugefügt und nach jeder Zugabe 10 Minuten gekocht. Nach längerem Stehen bildet sich ein rother Krystallbrei. Zur Isolirung des gelben Farbstoffes aus diesem kann man mit etwa 160 g Methylalkohol versetzen, aufkochen und heiss absaugen. Der gelbe Farbstoff bleibt dann in Form gelber Prismen auf dem Filter, und aus dem Filtrat krystallisirt beim Stehen

der rothe Farbstoff in rothen Nadelchen. — 10,8 g Chinolinchlormethylat werden in 60 g Methylalkohol gelöst und mit der alkoholischen Lösung von 0,6 g Aetzkali versetzt. Beim Erwärmen färbt sich die Lösung schnell gelb und dann roth. Die Lösung enthält die neuen Farbstoffe; zu ihrer Abscheidung kann man die alkoholische Lösung eindampfen, sodann mit Aether fällen und auswaschen, den Rückstand in Wasser aufnehmen und aus der wässrigen Lösung die Farbstoffe als Nitrate abscheiden. Auf Zusatz von Salpetersäure fällt zunächst der rothe Farbstoff als Nitrat aus, und aus der Lösung scheidet sich beim Stehen das Nitrat des gelben Farbstoffes ab. — Arbeitet man mit Chinolinmethyljodid, so erhält man den gelben wie den rothen Farbstoff in Form von schwer löslichen Jodiden. — In gleicher Weise erhält man die entsprechenden gelben und rothen Farbstoffe z. B. aus p-Toluchinolinäthyljodid, p-Chlorchinolinmethyljodid, o-Toluchinolinmethyljodid.

Darstellung grünlichblauer bis blaugrüner Triphenylmethanfarbstoffe durch Condensation von Tetramethyl- und Tetraäthyldiamidobenzhydrol mit Dimethyl- und Diäthyl-p-toluidin in concentrirter Schwefelsäure und Oxydation der erhaltenen Leukobasen. Nach Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 149 322) werden 2,7 k Tetramethylamidobenzhydrol mit etwa 25 k Schwefelsäuremonohydrat gelöst und 2 k Dimethyl-p-toluidin zugesetzt. Nach ungefähr zehnstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade ist die Condensation, wie eine Prüfung auf Hydrol beweist, beendet. Nach dem Erkalten der Lösung wird in Wasser gegossen, mit Alkali übersättigt und durch Wasserdampf das überschüssige p-Toluidin entfernt. Der erkaltete Destillationsrückstand wird filtrirt, ausgewaschen, getrocknet und in üblicher Weise mit Bleisuperoxyd oxydirt. Der Farbstoff wird durch Chlorzink und Kochsalz gefällt und stellt nach dem Trocknen ein bronzeglänzendes Pulver dar, das tannirte Baumwolle in sehr reinen grünlichblauen Tönen anfärbt. Die Färbung ist von guter Licht- und Seifechtheit. — Die Condensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Diäthyl-p-toluidin verläuft in der nämlichen Richtung. Der erzielte Farbstoff, ebenfalls ein bronzeglänzendes Pulver, färbt tannirte Baumwolle in etwas grünlicherem Tone an. — 3 k Tetraäthyldiamidobenzhydrol werden mit 2 k Dimethyl-p-toluidin in gleicher Weise behandelt. Nach der Oxydation wird ein Product von ebenfalls mehr grünem Farbenton gewonnen. — In demselben Sinne verläuft die Condensation von 3 k Tetraäthyldiamidobenzhydrol mit 2,3 k Diäthyl-p-toluidin, die einen ausserordentlich reinen Farbstoff von blaugrüner, leuchtender Nuance erzielen lässt.

Zur Darstellung von rothen basischen Farbstoffen der Triphenylmethanreihe condensiren die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 150 440) Benzaldehyd oder dessen Substitutionsproducte mit Monoalkyl-o-amido-p-kresol und oxydiren die erhaltenen Basen der Triphenylmethanreihe nach erfolgter Schliessung des Pyronringes. 14 k o-Chlorbenzaldehyd werden mit 37,2 k des schwefelsauren Salzes des o-Methylamido-p-kresols in 5 hl 50proc. Alkohol

so lange auf dem Wasserbad unter Rühren erhitzt, bis kein Aldehyd mehr nachweisbar ist. Nach dem Erkalten wird das schwerlösliche schwefelsaure Salz der Base, welches sich in farblosen Nadeln ausgeschieden hat, abgepresst und getrocknet. Man löst es hierauf in 240 k 87proc. Schwefelsäure und erwärmt so lange auf 100°, bis eine Probe ergibt, dass das Reactionsproduct in Natronlauge unlöslich geworden ist. Aus der schwefelsauren Lösung scheidet sich beim Uebersättigen mit Alkali das Pyron als röthlich gefärbte krystallinische Masse aus. Die ausgefällte Base wird nun in 10 hl 5proc. Salzsäure gelöst und unter Kochen und Zusatz von Chlorzink und Kochsalz mit Eisenchlorid oxydirt. Der Farbstoff scheidet sich dabei in rothen verfilzten Nadeln aus. Derselbe ist in Wasser und Alkohol mit rother Farbe und gelber Fluorescenz löslich. Die Lösung färbt tannirte Baumwolle und Seide in klaren rothen Tönen vom Ton des Rhodamin 6 G an. — Selbstverständlich kann man die Condensation der Aldehyde mit den Alkylamidokresolen und die Ringschliessung auch in einer Operation vornehmen, indem man von vornherein mit mässig concentrirter Schwefelsäure arbeitet. Auch kann die Oxydation direct in der Condensationslösung vorgenommen werden. — An Stelle der Schwefelsäure können auch andere wasserentziehende Mittel, z. B. Chlorzink, verwendet werden. — Aehnliche Resultate erhält man bei Ersatz des o-Chlorbenzaldehyds durch andere Derivate des Benzaldehyds oder Benzaldehyd selbst. — Die Farbstoffe sind sämmtlich in zerriebenem Zustande rothe bis rothbraune Pulver, welche sich in Wasser und Alkohol mit rother Farbe lösen. Die meisten derselben zeigen in Lösung starke Fluorescenz. Sie färben tannirte Baumwolle, Wolle und Seide in klaren rothen Tönen von verschiedenem Blaustich an. Den blauesten Ton zeigen die Nitroderivate, dann folgen die Halogenproducte; die Farbstoffe aus dem Benzaldehyd selbst stehen in der Mitte, während die von Amido- und Oxyaldehyden sich ableitenden Producte am gelbstichigsten sind. Die aus dem Aethylamidokresol erhältlichen Producte sind etwas blaustichiger als die entsprechenden Methyl-derivate. — Die Ausfärbungen zeigen durchgehends eine gute Licht- und Alkali-echtheit und eine erwähnenswerthe Beständigkeit gegen Mineralsäuren.

Zur Darstellung neuer, stickstoffhaltiger Farbstoffe lässt W. König (D. R. P. Nr. 155 782) Halogencyanide in Gegenwart von Pyridin in An- und Abwesenheit eines Lösungs- bez. Verdünnungsmittels auf aromatische Amine einwirken. 20 g Anilin werden mit 8,5 g Pyridin in 100 cc Aether gelöst. Dazu wird eine Lösung von 11,5 g Bromcyan in 50 cc Aether unter Rühren und Wasserkühlung gegeben. Nach einigen Augenblicken erstarrt der Kolbeninhalt zu einem Brei feiner scharlachrother Nadeln, die sich nach dem Absaugen dunkler färben und schon fast rein sind. Man erhält violettrothe Nadeln vom Fp. 162°, die sich beim Stehen mit überschüssigem Lösungsmittel in glänzende, rubinrothe, im reflectirten Licht stahlblaue Würfel umlagern. Der Farbstoff ist wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig und färbt Seide im alkoholischen, schwach essigsauren Bade

orangefarben mit grüngelber Fluorescenz an. — In analoger Weise gestaltet sich das Verfahren bei Anwendung der äquivalenten Mengen: o-, m- und p-Toluidin, Xylidin, Cumidin, Chloranilin u. s. w., Nitranilin, Phenetidin, Anisidin, Amidobenzaldehyd u. dgl. Man erhält dabei Farbstoffe, die zwischen orange und roth wechseln. — 10 g Monomethylanilin werden mit 4 g Pyridin in 50 cc Aether gelöst, worauf man in der angegebenen Weise 5 g Bromcyan in ätherischer Lösung hinzufügt. Der Farbstoff bildet carmoisinrothe Nadeln, die in kaltem Wasser sehr wenig, leicht dagegen in Alkohol und in heissem Wasser löslich sind. Er färbt die thierische Faser direct goldgelb. — Ersetzt man in diesem Beispiel das Monomethylanilin durch Aethylanilin, Benzylanilin oder die entsprechenden Toluidinderivate u. s. w., so lassen sich ebenfalls Farbstoffe gewinnen. — 22 g p-Amidophenol und 8 g Pyridin werden in Aether gelöst und dann allmählich mit einer ätherischen Lösung von 10,6 g Bromcyan versetzt. Man erhält so stahlblaue Prismen, welche in Alkali leicht löslich sind und Seide und Wolle in schwach saurem Bade rosa anfärben. — Analoges Verhalten zeigen o- und m-Amidophenol, sowie die Amidonaphtole. — Oder 39 g sulfanilsaures Natrium werden in 150 cc Wasser gelöst. Dazu gibt man 7,9 g Pyridin und schliesslich eine wässrige Lösung von 10,6 g Bromcyan. Die tiefrothe Flüssigkeit lässt auf Zusatz von Salzsäure die freie Farbstoffsäure in feinen braunrothen Nadelchen ausfallen. Das Natriumsalz ist durch Kochsalz ausfällbar und färbt, mit wenig Essigsäure angesäuert, in wässriger Lösung die thierische Faser direct goldgelb. — Nach dem Verfahren wurden Farbstoffe erhalten aus den drei Amidobenzoësäuren, aus Amidosalicylsäure, ferner aus Naphtylaminsulfosäuren, aus Amidonaphtolsulfosäuren u. s. w. — 18,4 g Benzidin, 7,9 g Pyridin und 100 cc Aether werden allmählich mit 10,6 g Bromcyan in ätherischer Lösung versetzt. Man erhält metallisch grün glänzende Nadelchen, welche Seide mit fliedervorblauem Tone anfärben. — 39,4 g Amidoazobenzol werden in 100 g Pyridin gelöst, und dazu wird eine ätherische Lösung von 10,6 g Bromcyan gegeben. Der Farbstoff färbt Seide heliotropfarben an mit schwach braunrother Fluorescenz. — Das gleiche Verfahren gilt für andere Amidoazoverbindungen, z. B. Kongoroth, Chrysoïdin, Echtgelb u. s. w. Die Umwandlung dieser Verbindungen in neue Farbstoffe kann auch auf der Faser vorgenommen werden. So erhält man z. B. aus Kongoroth auf Baumwolle ein Bordeauxroth, welches gegen schwache Säuren — Essigsäure u. s. w. — weniger empfindlich ist als der ursprüngliche Farbstoff.

Zur Darstellung von orangegelben basischen Farbstoffen verschmelzen die Anilinfarben- und Extract-Fabriken vorm. J. R. Geigy (D. R. P. Nr. 149 409) Formylderivate des m-Phenylendiamins oder des m-Toluylendiamins für sich allein oder bei Gegenwart dieser m-Diamine mit Ammoniaksalzen oder den Salzen von Aminbasen bei höherer Temperatur. 100 k Diformyl-m-toluylendiamin und 25 k Salmiak werden unter Rühren allmählich bis auf etwa

230 bis 240° erhitzt; schon unterhalb 200° beginnt die Reaktionsmasse zu schäumen und sich gelb zu färben. Es wird so lange erhitzt, bis die Schmelze zähflüssig geworden und das Schäumen beendet ist bez. bis eine Vermehrung der Farbstoffbildung nicht mehr eintritt. Die erkaltete spröde Schmelze wird gemahlen; dieselbe kann direct zum Färben verwendet werden. Der Farbstoff löst sich leicht in Wasser mit orangegelber Farbe. — 68 k Monoformyl-m-phenylendiamin, 61 k m-Toluylendiamin und 37 k Salmiak werden verschmolzen. Die erhaltene Schmelze ist in Wasser nicht vollständig löslich und wird deshalb unter Zusatz von Salzsäure in etwa 10 hl heissem Wasser gelöst und der Farbstoff unter Zusatz von 50 k Chlorzink mit Kochsalz gefällt. Er färbt etwas trüber als derjenige des vorigen Beispiels. — 17,8 k Diformyl-m-toluylendiamin, 24,4 k m-Toluylendiamin und 21 k salzsaures Anilin werden unter Rühren erhitzt; bei etwa 170° fängt die Schmelze an zu schäumen; die Temperatur wird nun allmählich auf etwa 220° gesteigert und so lange gehalten, bis die zähflüssige Schmelze aufhört zu schäumen und eine Vermehrung der Farbstoffbildung nicht mehr stattfindet. Nach dem Erkalten wird das Product gemahlen; um dasselbe in eine vollständig lösliche Form überzuführen, wird dem gepulverten Farbstoff eine entsprechende Menge einer festen Säure, wie z. B. Oxalsäure oder Weinsäure, zugemischt. Der Farbstoff färbt tannirte Baumwolle und Leder orangegelb, und zwar etwas reiner und etwas röther als der Farbstoff des 1. Beispiels. — Es können an Stelle des salzsauren Anilins auch die salzsauren Salze anderer Basen, wie Toluidine, Naphtylamine oder Metadiamine verwendet werden, ohne wesentliche Aenderung des Resultats. Auch andere Salze, z. B. die Sulfate, lassen sich verwenden; endlich kann den Schmelzen auch ein Verdünnungsmittel, wie z. B. Glycerin, zugefügt werden, wodurch die Reaction etwas gemässigt und verlangsamt wird.

Zur Darstellung von goldgelben bis braunen basischen Farbstoffen verschmelzen dieselben Fabriken (D. R. P. Nr. 149 410) Formylverbindungen von aromatischen Aminen mit Ausnahme der im Pat. 149 409 genannten mit m-Diaminen unter Zusatz von Ammoniaksalzen oder Salzen von Aminbasen bei höherer Temperatur. 24,2 k Formanilid, 48 k m-Toluylendiamin und 42 k salzsaures Anilin werden in einem emaillirten Rührkessel zusammengeschmolzen und allmählich auf etwa 210 bis 215° erhitzt; bei etwa 170° beginnt die Schmelze zu schäumen; nachdem keine Vermehrung der Farbstoffbildung mehr eintritt, wird erkalten gelassen und die spröde gewordene Schmelze gemahlen. Der Farbstoff bildet ein braunes Pulver und löst sich leicht in Wasser mit goldgelber Farbe. Er färbt tannirte Baumwolle und Leder goldgelb. Dieselben Eigenschaften zeigen die aus m-Toluylendiamin mit anderen Formylverbindungen erhaltenen Producte. — Oder 36 k Formyl-o-Toluidin, 43,2 k m-Phenylendiamin und 36 k Salmiak werden wie angegeben verschmolzen. Der Farbstoff bildet ein dunkelbraunes Pulver, das sich in Wasser mit orangebrauner Farbe löst. Tannirte Baumwolle und Leder werden in lichtechten braunen

Tönen angefärbt. — Die übrigen aus m-Phenylendiamin entstehenden Farbstoffe zeigen ganz ähnliche Eigenschaften. — Die molecularen Verhältnisse von Formylverbindung und Base können verändert werden und scheinen die günstigsten Bedingungen für die Farbstoffbildung bei 1 Mol. Formylverbindung zu 1,5 bis 3 Mol. Base zu liegen. Statt Salmiak oder salzsaures Anilin können auch andere Ammoniak- oder Anilinsalze verwendet werden, ebenso die Salze anderer Basen, wie der Toluidine, Naphtylamine oder Metadiamine.

Zur Herstellung eines gelben Farbstoffes kocht man nach J. Turner (D. R. P. Nr. 152406) 195 Th. sulfanilsaures Natron, 203 Th. m-Dinitrochlorbenzol und 82 Th. essigsaures Natron zusammen in wässriger Lösung, bis das gesammte m-Dinitrochlorbenzol verschwunden ist, in welchem Falle die Lösung eine tief orangegelbe Farbe angenommen hat. Die m-Dinitrodiphenylamin-p-sulfosäure kann aus der Lösung isolirt werden, indem man diese abkühlen lässt und die sich abscheidenden Krystalle abfiltrirt, oder indem man die heisse Lösung in kaltes Salzwasser giesst und den Niederschlag abfiltrirt. Die Krystalle besitzen die Form langer Nadeln und färben thierische Faser im sauren Bade gelb. Zur Darstellung des Farbstoffes werden 100 Th. der Dinitrodiphenylaminsulfosäure in 150 Th. Wasser gelöst und 50 Th. Salpetersäure hinzugesetzt. Die Temperatur des Gemisches wird dann auf 80° gebracht und ungefähr 1 Stunde auf 80 bis 90° gehalten. Das Ende der Reaction wird dadurch angezeigt, dass der Farbstoff theilweise ausfällt. Die Abscheidung des Farbstoffes geschieht durch Verdünnung mit Wasser und durch Zusatz von Kochsalz. Nach dem Filtriren wird der Niederschlag mit Salzwasser gewaschen, abgepresst und getrocknet. — Bei der Ausführung der Nitrirung ist man nicht an die Innehaltung der in dem obigen Ausführungsbeispiel angeführten Bedingungen gebunden, vielmehr mag ausdrücklich erwähnt werden, dass bei Anwendung von mehr Salpetersäure bei niedriger Temperatur ein ähnliches Resultat erzielt wird. Der Farbstoff ist leuchtend gelb; er ist in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser ziemlich löslich, ist sehr ausgiebig und färbt im sauren Bade thierische Fasern vollkommen gleichmässig gelb mit einem Stich ins Grünliche an. — Die Färbungen sind lichtbeständig.

Die Natur der Basen aus Triphenylmethanfarbstoffen bespricht A. Hantzsch (Ber. deutsch. 1904, 3434). — Zur Kenntniss der Triphenylmethanfarbstoffe geben O. Fischer und G. Schmidt (Z. Farben. 1904, 1), — G. v. Georgievics (das. S. 37) und H. Kauffmann (das. S. 117), — J. v. Braun (Ber. deutsch. 1904, 633) Beiträge.

Unterscheidung von Rosanilin und Pararosanilin. Nach R. Lambrecht und H. Weil (Ber. deutsch. 1904, 3031) löst sich käufliches Rosanilin in 20 Vol. 30proc. Salzsäure in der Wärme völlig auf. Die Lösung scheidet beim Erkalten selbst bei tagelangem Stehen nichts ab, während Pararosanilin bei Anwendung der gleichen Menge Salzsäure schwer lösliche Chlorhydrate bildet, die beim Erkalten

fast völlig auskrystallisiren. Schon ein Zusatz von 0,5 Proc. Pararosanilin zu käuflichem Rosanilin gibt sich bei obiger Behandlung nach 12stündigem Stehen durch Ausscheidung von braunen Krystallen zu erkennen.

Farbstoffe aus Chinolin- α -carbonsäuren besprechen E. Besthorn und J. Ibele (Ber. deutsch. 1904, 1236).

Pyridinfarbstoffe untersuchte W. König (J. prakt. 1904, 19).

Die Constitution der Cyaninfarbstoffe besprechen A. Miethé und G. Book (Ber. deutsch. 1904, 2008).

Die Beziehungen zwischen der chemischen Constitution organischer Farbstoffe und ihrem Färbvermögen gegenüber oxydischen Beizen besprechen R. Möhlau und F. Steimming (Z. Farben. 1904, 358). Ihre Untersuchungen haben zu der Regel geführt: Wenn in einer hydroxylierten aromatischen Verbindung eine Hydroxylgruppe in benachbarter (Ortho oder Peri) Stellung zum Chromophor sich befindet, ist dieselbe ein Beizenfarbstoff.

4. Naphtalin- und Anthracenfarbstoffe. Zur Herstellung von Diphenylnaphtylmethanfarbstoffen behandeln Cassella & Cp. (D. R. P. Nr. 148 031) die oxydirten Condensationsproducte von Tetraäthyldiamidobenzhydrol und 2-Naphtol-3.6-disulfosäure bez. 6.8-disulfosäure mit Arylsulfonsäureestern oder Schwefelsäuredialkylestern. Es werden z. B. 18 k des durch Oxydation des Condensationsproductes von Tetraäthyldiamidobenzhydrol und 2-Naphtol-3.6-disulfosäure erhaltenen Farbstoffs mit 7,5 k Soda innig vermengt und die Lösung von 12 k Paratoluolsulfosäuremethylester in 30 l Methylalkohol eingetragen. Man erwärmt im Rührgefäß unter Rückfluss auf dem Wasserbade, bis eine Probe in Wasser gelöst auf Zusatz von Ammoniak die reingrüne Farbe beibehält. Man kann unmittelbar eintrocknen und das Rohproduct zum Färben benutzen, oder man extrahirt den reinen Farbstoff aus dem Rohproduct mit Alkohol. Er ist leicht löslich in Wasser und färbt Wolle im Tone des bekannten Säuregrün. — 8 k des Condensationsproducts aus Tetraäthyldiamidobenzhydrol und 2-Naphtol-3.6-disulfosäure werden in 1 hl Wasser mit Hilfe von 4 k Aetznatron gelöst. Hierzu gibt man die Lösung von 10 k Bromäthyl in 80 k Alkohol und erwärmt etwa 12 Stunden im geschlossenen Gefäß auf 100°. Nachdem der Alkohol abdestillirt ist, wird der Autoclaveninhalt mit Essigsäure angesäuert und die Lösung so weit eingedampft, bis sie beim Erkalten zu einem Krystallbrei erstarrt. Man filtrirt und erhält so die alkylirte Leukoverbindung in Form eines farblosen Pulvers. Dieselbe wird durch Oxydation in verdünnter Schwefelsäure oder Essigsäure mit Hilfe von Bleisuperoxyd in den Farbstoff übergeführt, der den im 1. Beispiel beschriebenen völlig gleicht. — Ersetzt man in diesen Beispielen das Tetraäthyldiamidobenzhydrol durch die Tetramethylverbindung, so wird ein Farbstoff von gleichen Eigenschaften erhalten. Wird jedoch statt der 3.6-Disulfosäure die 6.8-Disulfosäure des β -Naphtols verwendet, so erhält man einen mehr gelbgrünen Farbstoff, der aber sonst alle die angeführten Eigenschaften der Gruppe zeigt.

Zur Darstellung eines schwarzen Farbstoffes der Naphtalinreihe behandelt die Badische Anilin- und Soda-fabrik (D. R. P. Nr. 147945) das aus 1.8-Dinitronaphtalin erhältliche Naphtazarinzwischenproduct in verdünnt mineralaurer Lösung mit Natriumthiosulfat. Es werden z. B. 100 k der nach Pat. 114 264. (J. 1900, 187) erhaltenen Schmelze in 250 l Wasser und 250 k Eis gegossen. Man filtrirt und versetzt die erhaltene rothe Lösung des Zwischenproducts mit einer 20proc. Natriumthiosulfatlösung, bis die Ausscheidung vollendet ist. Hierzu verbraucht man z. B. 2 k Thiosulfat. Man rührt nun 2 Stunden und filtrirt den erhaltenen Niederschlag ab, der noch mit kaltem Wasser gewaschen wird. Der Farbstoff kann direct in Teig Verwendung finden; er bildet mit Natronlauge eine grüne Lösung, die in Gegenwart von Luft blau wird. Mit Wasser gekocht, löst er sich direct mit blauer Farbe in Natronlauge auf. Der Farbstoff geht durch Erhitzen mit Natriumbisulfit oder Sulfit in eine mit brauner Farbe in Wasser lösliche Verbindung über, die auf Baumwolle mit essigsaurem Chrom aufgedruckt grünschwarze Nüancen liefert.

Zur Einführung von Hydroxylgruppen in Anthrachinon oder dessen nicht hydroxylierte Derivate erhitzt dieselbe Bad. Fabrik (D. R. P. Nr. 153 129) dieselben bei Gegenwart von Quecksilber oder Quecksilbersalzen und salpetriger Säure oder deren Salzen mit concentrirter Schwefelsäure mit oder ohne gleichzeitigen Zusatz von Arsensäure, Phosphorsäure, Antimonsäure bez. Arsen-, Phosphor-, Antimon-Verbindungen, Braunstein, Bichromat oder anderen Oxydationsmitteln. — In 120 k Schwefelsäure 66° Bé. werden 10 k Natriumnitrit langsam eingetragen, 7 k Anthrachinon, 1,6 k Quecksilbersulfat zugegeben und erhitzt, bis sich bei etwa 180° die Masse braunroth färbt. Man trägt dafür Sorge, dass die Temperatur nicht höher steigt. Nach dem Erkalten wird in Wasser gegossen, in Natronlauge gelöst, etwa $\frac{1}{2}$ Stunde zur Zerstörung etwa entstandener geringer Mengen von Purpurin gekocht und filtrirt, um von etwa unverändertem Anthrachinon zu befreien. Aus dem Filtrat wird das gebildete Chinizarin durch Säure ausgefällt. — In 120 k Schwefelsäure 66° Bé. werden unter Kühlung 10 k Natriumnitrit langsam eingetragen; unter gutem Umrühren werden alsdann 10 k trockenes anthrachinon- β -monosulfosaures Natrium und 1,5 k Quecksilbersulfat zugefügt. In $1\frac{1}{2}$ Stunden wird auf 160° erhitzt und, wenn der Eintritt der Reaction sich durch Rothfärbung der Masse bekundet, gekühlt, so dass die Temperatur der Schmelze 175° nicht übersteigt. Eine Probe der fertigen Schmelze löst sich in Natronlauge mit blauer Farbe auf. Nach dem Erkalten wird in Wasser gegossen, zur Lösung aufgeköcht und mit Kochsalz versetzt, wobei die gebildete Chinizarinsulfosäure roth gefärbt ausfällt. Dieselbe ist in Wasser leicht löslich mit rothgelber Farbe. — In 140 k Schwefelsäure 66° Bé. werden 10 k Natriumnitrit langsam eingetragen, alsdann 7 k Anthrachinon, 1 k Metarsensäure, spec. Gew. 2,0, und 1,5 k Quecksilbersulfat zugegeben. Es wird nun rasch erhitzt; bei etwa 180° färbt sich die ganze Masse roth-

braun. Die Temperatur steigt ohne weitere Wärmezufuhr noch auf 210 bis 220°. Die Reaction ist beendet, wenn eine Probe in Alkali das charakteristische Roth des Purpurins zeigt. Die Schmelze ist braun gefärbt. Nach dem Erkalten giesst man dieselbe in Wasser, kocht auf und filtrirt ab. Zur weiteren Reinigung kann das so erhaltene Purpurin in Soda gelöst und nach dem Abfiltriren von event. noch vorhandenem unveränderten Anthrachinon durch Säure wieder gefällt werden. — In 120 k Schwefelsäure 66° Bé. werden 10 k Natriumnitrit unter Umrühren langsam eingetragen, alsdann fügt man 10 k bei 110° getrocknetes anthrachinon- β -monosulfosaures Natrium, 1 k Metarsensäure, spec. Gew. 2,0, und 1,2 k Quecksilbersulfat hinzu. Innerhalb 2 Stunden wird allmählich auf 210° erhitzt. Man unterbricht, sobald eine Probe der Schmelze in Wasser gelöst mit Aetznatron eine blutrothe Färbung liefert bez. bis eine Lösung in concentrirter Schwefelsäure gelbroth ist und durch Borsäurezusatz blauroth ohne Fluorescenz wird. Nach dem Erkalten giesst man die Schmelze in Wasser, kocht zur Lösung auf, versetzt mit Kochsalz, lässt erkalten und filtrirt. Das Reactionsproduct ist rothbraun gefärbt und kann durch Auflösen in Wasser und Fällen mit Salzsäure in reinem Zustande erhalten werden. — Die so erhaltene Anthrachinontrioxysulfosäure, welche wahrscheinlich eine Purpurinsulfosäure ist, ist in kaltem Wasser ziemlich, in heissem Wasser sehr leicht mit rother Farbe löslich und wird aus dieser Lösung durch Mineralsäuren ausgefällt. — Von der bisher bekannten, durch Sulfiren von Purpurin erhaltenen Purpurinsulfosäure unterscheidet sich diese Trioxysulfosäure in färberischer Beziehung. Auf chromgebeizte Wolle wird eine dem Alizarinbordeaux ähnliche Nüance, auf thonerdegebeizte und ungebeizte Wolle ein blautichiges Roth erzielt, während die bekannte Purpurinsulfosäure auf chromgebeizter Wolle ein Braun, auf Thonerdebeizen ein gelbliches Roth, auf ungebeizter Wolle ein schmutziges Braun liefert.

Zur Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe werden nach Angabe der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 151 018) Sulfosäuren aromatischer Amine statt nach Pat. 128 753 (J. 1902, 226) mit Halogenamido- hier mit den Halogenoxyanthrachinonderivaten condensirt. — Es werden z. B. 25 k Monobrompurpurin (erhalten durch Bromiren von Purpurin in siedendem Eisessig mit der für die Bildung von Monobrompurpurin erforderlichen Menge Brom) mit 40 k 85proc. sulfanilsauren Natron und 1 hl Wasser so lange auf 200° im Autoclaven erhitzt, bis kein unverändertes Brompurpurin mehr nachzuweisen ist. Nach dem Erkalten hat sich das Reactionsproduct in Form einer bronzeglänzenden, krystallinischen Masse abgeschieden. Der Farbstoff wird abfiltrirt, mit Kochsalzlösung gewaschen und getrocknet. Er wird vortheilhaft durch Lösen in concentrirter Schwefelsäure und Fällen mit Wasser in Teigform gebracht. — 12 k Chlorpurpurin (erhalten durch Chloriren von in Salzsäure suspendirtem Purpurin mit der für die Bildung von Monochlorpurpurin nöthigen

Menge chlorsauren Kalis) werden mit 25 k 85proc. sulfanilsauren Natron und 50 l Wasser im Autoclaven auf etwa 200° erhitzt und in gleicher Weise wie im 1. Beispiel weiterbehandelt. — 15 k Chloralizarin (erhalten nach dem Pat. 77 179) werden mit 30 k 85proc. sulfanilsauren Natron auf 180° erhitzt. Der gebildete Farbstoff wird aufgearbeitet wie oben angegeben. — 15 k Monobromchinizarin, 15 k Borsäure, 30 k 85proc. sulfanilsaures Natron, 70 l Wasser werden durch Erhitzen auf 200° in Farbstoff übergeführt. — In analoger Weise liefern andere Sulfosäuren aromatischer Amine bei der Condensation mit Halogenoxyanthrachinonderivaten Farbstoffe von ähnlichen Eigenschaften wie die beschriebenen.

Zur Darstellung von Anthracenfarbstoffen behandelt dieselbe Bad. Fabrik (D. R. P. Nr. 154 337) die Polyoxyanthrachinonsulfosäure mit aromatischen Amidverbindungen. In 120 k Schwefelsäure 66° Bé. werden 10 k Natriumnitrit langsam eingetragen, gut umgerührt und dann 10 k bei 110° getrocknetes anthrachinon- β -monosulfosaures Natrium, 1 k Metarsensäure vom spec. Gew. 2,0 und 1,2 k Quecksilbersulfat hinzugefügt. Innerhalb 2 Stunden wird allmählich auf 210° erhitzt. Man unterbricht, sobald eine Probe der Schmelze in Wasser gelöst mit Aetznatron eine blutrothe Färbung liefert bez. bis eine Lösung in concentrirter Schwefelsäure gelbroth ist und durch Borsäurezusatz blauroth ohne Fluorescenz wird. Nach dem Erkalten giesst man die Schmelze in Wasser, kocht auf, versetzt mit Kochsalz, lässt erkalten und filtrirt. Man erhält einen rothbraunen Körper, welcher durch Auflösen in Wasser und Fällen mit Salzsäure in reinem Zustande erhalten werden kann. Die so dargestellte Polyoxyanthrachinonsulfosäure, welche wahrscheinlich eine Purpurinsulfosäure ist, ist in kaltem Wasser ziemlich, in heissem Wasser sehr leicht mit rother Farbe löslich und wird aus dieser Lösung durch Mineralsäuren ausgefällt. — 10 k Oxyanthrachinonsulfosäure werden mit 100 k Anilin im Autoclaven auf 160° erhitzt, bis eine entnommene Probe mit Schwefelsäure eine violette Lösung zeigt, was gewöhnlich nach 3 bis 4 Stunden der Fall ist. Aus der rothblauen Reaktionsmasse wird mit Wasserdampf das überschüssige Anilin abgetrieben und die Farbstoffsulfosäure durch Aussalzen aus der wässerigen Lösung gewonnen, oder es wird die Reaktionsmasse in verdünnte Säure gegossen und die dabei ausfallende Alphyldosulfosäure mit verdünnter Säure gewaschen und getrocknet. Das Reactionsproduct ist ein dunkelblaues Pulver, welches in kaltem Wasser ziemlich, in heissem Wasser leicht löslich ist. Der Farbstoff färbt ungebeizte Wolle in saurem Bade violett, chromirte Wolle dunkelblau an. — Die Condensation lässt sich auch ohne Anwendung von Druck erzielen, sowie auch unter Zusatz von Borsäure u. s. w. — 10 k Polyoxyanthrachinonsulfosäure werden in 40 l Wasser gelöst, 50 k Anilin zugegeben und am Rückflusskühler auf 135° erhitzt, bis die Masse rothblau geworden ist. Die Aufarbeitung ist die gleiche wie im 2. Beispiel. — 15 k Polyoxyanthrachinonsulfosäure, 10 k krystallisirte oder getrocknete Borsäure und 100 k Anilin werden auf 135° erhitzt,

bis die Schmelze eine rothblaue Farbe angenommen hat. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben. — 15 k Polyoxyanthrachinonsulfosäure, 50 k salzsaures Anilin und 50 k Anilin werden am Rückflusskühler bei 150° erhitzt, bis eine Probe in concentrirter Schwefelsäure gelöst eine blutrothe, auf Borsäurezusatz blau werdende Lösung ergibt, was nach etwa 2 Stunden der Fall ist. Es wird dann das überschüssige Anilin mit Wasserdampf abgetrieben. Der Farbstoff färbt ungebeizte Wolle in saurem Bade sowie auch chromirte und thonerdegebeizte Wolle röther als der Farbstoff des vorigen Beispiels.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 155 572) hat sich gezeigt, dass bei diesem Verfahren nicht nur unsulfirte Amidverbindungen benutzt werden können, sondern dass sich auch Sulfosäuren aromatischer Amine verwenden lassen. Es entstehen hierbei neue, gleichfalls direct wasserlösliche Farbstoffe. Man kann die Condensation entweder bei Abwesenheit von Wasser und unter Zusatz eines Condensationsmittels oder auch in Gegenwart von Wasser vornehmen. — 20 k polyoxyanthrachinonsulfosaures Natron (erhältlich nach Pat. 154 337), 10 k Phosphorsäureanhydrid, 40 k sulfanilsaures Natron (entsprechend 33 k Sulfanilsäure) werden in einem Autoclaven 1 Stunde bei 200 bis 205° erhitzt. Die Masse färbt sich allmählich dunkel. Das Reactionsproduct wird in Wasser gegossen, durch Kochen gelöst, dann mit Kochsalz ausgefällt, filtrirt und mit Kochsalzlösung gewaschen. Der getrocknete Farbstoff bildet ein dunkelblaues Pulver, das sich in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem Wasser mit rother Farbe löst. Er färbt ungebeizte Wolle in blautichig rothen, chromirte Wolle in schönen röthlichblauen, Thonerde in violetten Tönen an. — 20 k polyoxyanthrachinonsulfosaures Natron und 40 k metanilsaures Natron werden in 80 l Wasser gelöst und etwa 1 Stunde bei 170° im emaillirten Autoclaven erhitzt. Die Aufarbeitung ist die gleiche wie oben. Auch hier erhält man ein dunkelblaues Pulver, das sich in heissem Wasser sehr leicht löst. Der Farbstoff färbt durchweg in etwas röthlicheren Tönen als der im 1. Beispiel beschriebene. — An Stelle der Sulfanilsäure und Metanilsäure können auch andere Sulfosäuren aromatischer Amine mit ähnlichem Erfolg verwendet werden.

Zur Darstellung wasserlöslicher Farbstoffe der Anthracenreihe werden von derselben Bad. Fabrik (D. R. P. Nr. 148 306) an Stelle von Nitroanthrachinonen (Pat. 137 566; J. 1902, 237) Oxyanthrachinone bei Gegenwart eines Lösungsmittels mit Sulfosäuren aromatischer Amine condensirt. — 40 k Purpurin, 20 proc. Paste, werden im emaillirten Autoclaven mit 15 k sulfanilsaurem Natron (entsprechend 12,75 k Sulfanilsäure) und 20 l Wasser während 6 Stunden auf 195 bis 200° erhitzt. Nach dem Erkalten bildet die Reaktionsmasse einen bronzeglänzenden Krystallbrei, welcher filtrirt und mit kaltem Wasser gewaschen wird. Man erhält den Farbstoff als braun-bronzeglänzende Paste, welche direct zum Färben Verwendung finden kann. An Stelle der Sulfanilsäure können auch andere Sulfosäuren aromatischer Amine

mit ähnlichem Erfolg verwendet werden. — 20 k Chinizarin werden gemischt mit 40 k sulfanilsaurem Natron (34 k Sulfanilsäure entsprechend) in 1 hl Wasser eingetragen und im Autoclaven während 6 Stunden auf 190° erhitzt. Durch Lösen in heissem Wasser, Filtrieren und Aussalzen wird der leicht in Wasser mit violetter Farbe lösliche Farbstoff gewonnen. Er färbt chromgebeizte Wolle violett. — 100 k Alizarinbordeaux i. Tg. 20 Proc. (Chinalizarin), 20 k Borsäure und 40 k Sulfanilsalz werden gut gemischt und 6 Stunden im Autoclaven auf 200° erhitzt. Das Reactionsproduct bildet ein dunkles Pulver, das sich in Wasser mit violetter Farbe schwer löst. Durch Lösen in concentrirter Schwefelsäure und Ausfällen mit Wasser in Paste gebracht, färbt der Farbstoff chromgebeizte Wolle in blauen bis blauschwarzähnlichen Tönen.

Zur Darstellung grüner Farbstoffe der Anthracenreihe condensirt die Badische Anilin- u. Sodafabrik (D. R. P. Nr. 151384) die durch Einwirkung von Halogen auf Anilidoanthrachinonsulfosäuren in wässriger Lösung dargestellten Halogenderivate mit aromatischen Aminen mit oder ohne nachträgliche Sulfirung dieser Condensationsproducte (vgl. Pat. 109261; J. 1900, 191). — 10 Th. Anilidoanthrachinonmonosulfosäure (erhalten nach dem Verfahren des Pat. 113011 [J. 1900, 194] aus dem durch Nitriren von Anthrachinonmonosulfosäure erhaltenen Gemisch von α - und β -Nitroanthrachinonmonosulfosäure und Anilin) werden mit 200 Th. Wasser zu einem Teig angerührt und bei gewöhnlicher Temperatur mit 16 Th. Brom versetzt und während 12 Stunden gut durchgerührt. Es wird alsdann mit Kochsalz oder Chlorkaliumlösung versetzt und das gebildete Bromid abfiltrirt, gewaschen und getrocknet. 1 Th. der so erhaltenen Bromanilidoanthrachinonmonosulfosäure wird mit 20 Th. Anilin so lange gekocht, bis die Farbe der Schmelze blaugrün geworden ist und keine Intensitätszunahme mehr zeigt. Die erkaltete Schmelze wird mit verdünnter Salzsäure behandelt, der ausgeschiedene Farbstoff abfiltrirt und mit kaltem Wasser gewaschen. Er stellt eine schwarzgrüne Paste dar, welche in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem etwas leichter mit blauer Farbe löslich ist. Auf chromgebeizter Wolle liefert der Farbstoff grüne Nuancen. — Mit ähnlichem Erfolge können auch die entsprechenden Halogenderivate der α - oder β -Anilidoanthrachinonsulfosäure für sich mit Anilin condensirt werden, sowie auch an Stelle des letzteren andere Arylamine, z. B. Paratoluidin, treten können. — 1 Th. des nach Beispiel 1 dargestellten, in Wasser schwer löslichen Farbstoffes wird in trockenem Zustand eingetragen, in 20 Th. Monohydrat und bei gelinder Wärme so lange gerührt, bis das Reactionsproduct in kaltem Wasser leicht löslich ist. Die Schmelze wird alsdann in Wasser gegossen und der Farbstoff in der üblichen Weise durch Aussalzen abgeschieden, abfiltrirt, gepresst und getrocknet oder in Teigform gebracht. Der Farbstoff bildet eine schwarzgrüne Paste; er ist in kaltem Wasser leicht mit grüner Farbe löslich. Auf chromgebeizter Wolle liefert er kräftige grüne Töne.

Zur Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe ändert die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 155 415) das Verfahren des Pat. 138 167 (J. 1903, 165) dahin, dass man an Stelle von Halogen oder halogenentwickelnden Mitteln ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und Salzsäure anwendet und das erhaltene Product event. noch reducirt. — 10 k Indanthren werden in einer Mischung von 18 k Salpetersäure 48° Bé. und 45 k Salzsäure (rauchend) bei 10° eingetragen. Man steigert nun langsam die Temperatur auf 50°. Nach 3 Stunden wird in 10 hl Wasser gegossen, filtrirt und ausgewaschen. Das erhaltene gelbbraun gefärbte Product kann direct zum Färben verwendet werden, indem es durch Natriumhydrosulfit in alkalischer Lösung glatt in chlorirtes Indanthren übergeht. Die mit demselben erhaltenen Färbungen sind chlorecht und grüner als die mit Indanthren erhaltenen. Der Farbstoff eignet sich auch zum Baumwoll-druck.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 157 449) behandelt man Indanthren mit Sulfurylchlorid. Es entsteht hierbei in guter Ausbeute ein Chlorproduct, welches im Wesentlichen die gleichen Eigenschaften besitzt wie die eben beschriebenen Farbstoffe. Das Sulfurylchlorid kann direct oder in Mischung mit indifferenten Lösungsmitteln angewendet werden. 10 k fein pulverisirtes Indanthren (Farbstoff A des Patentes 135 470, J. 1902, 230) werden in 80 k Benzol aufgeschlemmt und dann allmählich mit 12 k Sulfurylchlorid versetzt. Es wird während 2 Stunden zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten das gebildete Chlorproduct abgesaugt und mit Benzol gewaschen. — 10 k fein pulverisirtes Indanthren werden in 80 k Benzol aufgeschlemmt und allmählich mit 4 k Sulfurylchlorid versetzt. Man erwärmt dann während 2 Stunden zu schwachem Sieden (auf etwa 50°). Das Chlorindanthren wird alsdann abgesaugt und mit Benzol gewaschen. Das so dargestellte Chlorindanthren zeigt gegenüber Wasser, Natronlauge u. s. w. die gleichen Eigenschaften wie das in Beispiel I beschriebene und erweist sich zum Druck als besonders geeignet. — Das Chlorindanthren wird zweckmässig noch aus concentrirter Schwefelsäure umgelöst. — Der Farbstoff lässt sich nach den Verfahren der Patente 139 834 (J. 1903, 464) und 132 402 färben und drucken und liefert auf Baumwolle vollständig chlorechte blaue Töne.

Verfahren zur Darstellung von blauen halogenhaltigen Farbstoffen der Anthracenreihe der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 147 872). Im Pat. 129 845 (J. 1902, 228) ist ein gelber Körper erwähnt, welcher durch Oxydation des beschriebenen blauen Farbstoffes entsteht, und welcher durch Reduction wieder in den letzteren übergeht. Es wurde gefunden, dass dieses Oxydationsproduct bei Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure bez. Bromwasserstoffsäure in halogenhaltige blaue Farbstoffe übergeht, die die Eigenschaft haben, ungebeizte Baumwolle in der Küpe rein blau anzufärben, welche Färbungen sich durch ihre

grosse Chlorechtheit auszeichnen. — 100 Th. des erwähnten Oxydationsproductes werden im geschlossenen Gefäss mit 1000 Th. conc. Salzsäure 2 Stunden auf 100° erhitzt, bis der gelbe Körper vollständig verschwunden ist. Man filtrirt nun das Rohproduct ab, wäscht mit Wasser aus und erhält so eine direct zum Färben verwendbare Paste.

Zur Darstellung blauer bis blaugrüner Farbstoffe der Anthracenreihe condensiren dieselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 148 767) an Stelle der nach Pat. 125 578 (J. 1901, 185) verwendeten p-Nitro-p-amidoanthrachinone deren Acidyl-derivate mit Arylaminen und behandeln die Condensationsproducte zur Verseifung und Darstellung von Sulfosäuren mit Sulfirungsmitteln. 10 k 1-Acetyl-amido-4-nitroanthrachinon werden mit 100 k p-Toluidin so lange auf die Siedetemperatur des letzteren erhitzt, bis die Lösung eine rein violette Farbe angenommen hat. Die Schmelze wird auf 70 bis 80° abgekühlt und durch Zusatz von 40 l Sprit der Farbstoff ausgefällt. Das so erhaltene 1-Acetylamido-4-p-toluidioanthrachinon krystallisirt aus Pyridin in breiten, fettglänzenden, dunkelvioletten Nadeln vom Fp. 193°. In Wasser ist das Product unlöslich. — Zur Abspaltung der Acetylgruppe löst man das Acetyl-derivat zweckmässig in Schwefelsäure von 60° B. bei 100° auf und giesst nach dem Erkalten in Wasser, wobei das im Pat. 125 578 beschriebene 1-Amido-4-p-toluidioanthrachinon in violetten Flocken ausfällt. — 10 k 1.5-Diacetyldiamido-4.8-dinitroanthrachinon (nach Pat. 127 780 [J. 1902, 69] hergestellt) werden mit 100 k Anilin bei der Kochtemperatur des letzteren 4 Stunden digerirt, wobei die Schmelze allmählich blau wird. Nach Vollendung der Farbstoffbildung lässt man die Schmelze erkalten und saugt das in krystallisirter Form abgeschiedene Product ab. Durch Auswaschen mit Alkohol erhält man dasselbe direct rein. Das Acetyl-derivat schmilzt oberhalb 300° unter Zersetzung. — Zur Verseifung und gleichzeitigen Sulfirung löst man die so erhaltene Acetylfarbbase in 10 Th. Schwefelsäure von 66° B. bei gelinder Wärme auf. Sobald völlige Löslichkeit in Alkali erreicht ist, giesst man die Schmelze in Wasser und saugt den abgeschiedenen Farbstoff ab.

Zur Darstellung neuer stickstoffhaltiger Farbkörper der Anthracenreihe behandeln die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 151 512) das durch Bromiren von 1.5-Amidonitroanthrachinon erhältliche Amidonitrodibromanthrachinon gemäss Pat. 126 803 mit primären aromatischen Aminen. 20 k 1.5-Amidonitroanthrachinon werden in fein vertheilter Form, wie sie durch Lösen in 10 Th. Schwefelsäure von 66° B. und Wiederausfällen mit Wasser gewonnen wird, mit 20 hl Wasser vermengt und 30 k Brom unter heftigem Rühren eingetragen. Die Suspension färbt sich hierbei hochroth. Man treibt hierbei zum Kochen und filtrirt das gebildete Bromid heiss ab. — 1-Amido-2.4-dibrom-5-nitroanthrachinon bildet ein rothes, schweres Pulver. Aus Pyridin oder Nitrobenzol krystallisirt es in kurzen, derben rothen Nadeln. Es ist unlöslich

in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren. 20 k des beschriebenen Bromids werden in 150 k p-Toluidin gelöst und die Lösung, zweckmässig unter Zusatz von essigsaurem Natron, zum Kochen erhitzt. Hierbei zeigt sich zunächst eine violette Färbung, die rasch in ein reines Blau übergeht. Sobald das Maximum der Farbstoffbildung erreicht ist, lässt man die Schmelze abkühlen und verdünnt sie mit 100 bis 200 k Alkohol, worauf sich die Farbbase als schwarzes Krystallpulver abscheidet. Durch Umkrystallisiren aus Pyridin erhält man bronzeglänzende Nadeln. — Ersetzt man in diesem Beispiel das p-Toluidin durch Anilin, so erhält man das entsprechende Anilinderivat.

Darstellung stickstoffhaltiger Farbstoff-sulfosäuren der Anthracenreihe. Behandelt man nach Angabe derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 151513) die nach dem vorigen Verfahren erhältlichen Arylidoamidoanthrachinonderivate gemäss Hauptpat. Nr. 84509 mit Sulfirungsmitteln, so erhält man Farbstoff-sulfosäuren. — 10 k der nach dem 2. Beispiel des Pat. 151512 erhältlichen Basen werden in 100 k Schwefelsäuremonohydrat bei gelinder Wärme gelöst und 20 k 20proc. Oleum langsam zugefügt. Ist die Löslichkeit einer Probe in warmem Wasser noch nicht vollständig, so erwärmt man auf 70 bis 80°. Nach vollendeter Sulfirung wird die Schmelze in Eiswasser gegossen, wobei sich der grösste Theil der Sulfosäure abscheidet. Mit Kochsalz wird der Rest noch niedergeschlagen. Die trockenen Sulfosäuren sind blauschwarze Pulver, die sich in Wasser ziemlich schwer lösen, leichter in verdünntem Alkohol. Sie färben chromirte Wolle blaugrün.

Darstellung von säurefärbenden Farbstoffen der Anthracenreihe derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 152013). Im Pat. 103395 wurde gezeigt, dass man durch Einwirkung von schwefligsauren Salzen auf Dinitrodioxyanthrachinone zu den Sulfosäuren der Diamidodioxyanthrachinone gelangt. Es wurde nun gefunden, dass auch Derivate dieser Dioxyanthrachinone, welche keine freie Hydroxylgruppe mehr besitzen, z. B. die Aether des Dinitroanthrarufins (erhältlich z. B. durch Nitriren von Anthrarufinäther) der gleichen Umwandlung fähig sind. Man gelangt auf diese Weise zu den Sulfosäuren der p-Diamidoanthrarufindialkyläther. Diese Sulfosäuren sind kräftige Farbstoffe, welche ungebeizte Wolle in intensiven, violetten Tönen anfärben. Besonderes technisches Interesse erlangen sie noch dadurch, dass sie beim Verseifen leicht und glatt unter Abspaltung der Alkylgruppen in die werthvollen Sulfosäuren des p-Diamidoanthrarufins übergehen. — Es werden z. B. 20 k einer 30proc. Paste des p-Dinitroanthrarufindimethyläthers mit 40 k Natriumbisulfidlösung von 40° Bé. so lange auf dem Wasserbad erwärmt, bis die gelbliche Farbe des Dinitroäthers fast verschwunden ist. Man filtrirt nun von unverändertem Ausgangsmaterial ab, neutralisirt mit Natronlauge und salzt mit Kochsalz aus. Ungebeizte und chromgebeizte Wolle wird in kräftigen violetten Tönen angefärbt. Beim Erhitzen mit wasserabgebenden

Mitteln, z. B. Schwefelsäure von 70 Proc., werden die Methylgruppen abgespalten und man erhält Diamidoanthrarufinmonosulfosäure. Analog verläuft die Reaction, wenn an Stelle des sauren schwefligsauren Salzes neutrale Sulfite verwendet werden.

Zur Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe ändern die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 153 770) das Verfahren des Pat. 141 575 (J. 1903, 172) dahin, dass man das dort angewendete 1-Nitro-2.4-dioxyanthrachinon durch Purpurin ersetzt. — In einem mit Rührwerk versehenen emaillirten Kessel werden 50 k Purpurin und 5 k Borsäure in 300 k Anilin eingetragen und unter stetem Rühren auf 160 bis 200° erhitzt. Man trägt sodann allmählich und in kleinen Antheilen 42 k Quecksilberoxyd ein und hält die Schmelze so lange auf der angegebenen Temperatur, bis an herausgenommenen Proben eine Zunahme an Oxazin nicht mehr wahrnehmbar ist. Hierbei geht die anfangs gelbrothe Farbe der Schmelze durch Violett in ein klares Blau über. Man arbeitet die vom Quecksilber abgegossene Schmelze in der üblichen Weise mit verdünnter Salzsäure auf, wäscht säurefrei und trocknet. — Durch Umkrystallisiren des Rohproductes aus Anilin, Pyridin u. s. w. erhält man das Oxazin rein in Form bronze-glänzender, dunkler Nadeln, die sich mit blauer Farbe in Anilin, Pyridin, grünblau in Schwefelsäure lösen. Der Körper ist identisch mit dem im Pat. 141 575 beschriebenen Oxazin aus 1-Anilido-2.4-dioxyanthrachinon. — 50 k Purpurin und 5 k Borsäure werden in 300 k Nitrobenzol bei 160 bis 220° gelöst. In die heisse Schmelze werden sodann unter Umrühren 60 k p-Toluidin allmählich und in kleinen Antheilen eingetragen und so lange auf die angegebene Temperatur erhitzt, bis keine Zunahme an Oxazin mehr wahrnehmbar ist. Man lässt die Schmelze erkalten, wobei sich das Oxazin (identisch mit dem aus 1. p-Toluido-2.4-dioxyanthrachinon des Pat. 141 575) krystallisirt abscheidet. — 50 k Purpurin werden in 300 k Nitrobenzol bei 160 bis 220° gelöst, 10 k Eisenoxyd, sodann allmählich 5 k Borsäure eingetragen. In die heisse Schmelze werden sodann unter Umrühren 60 k p-Toluidin allmählich und in kleinen Antheilen eingetragen und so lange auf die angegebene Temperatur erhitzt, bis keine Zunahme an Oxazin mehr wahrnehmbar ist. Man lässt erkalten, wobei sich das Oxazin abscheidet. Durch Lösen in heissem Anilin und Filtration wird das Oxazin rein erhalten. — In analoger Weise verläuft die Reaction, wenn man die in obigen Beispielen verwendeten Amine durch analoge oder homologe primäre aromatische Amine ersetzt.

Einführung von Aminresten in Oxyanthrachinone. Dieselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 151 511) empfehlen eine Aenderung des Pat. 86 150 (J. 1896, 617) so, dass man zwecks Darstellung von Triarylidoanthrachinonen die Condensation des Purpurins, Oxyanthrapurpurins und Oxyflavopurpurins mit primären aromatischen Aminen unter Anwendung höherer Temperaturen oder längerer Einwirkungsdauer ausführt. — Es werden z. B. 20 k Purpurin mit 400 k

Anilin und 4 k Borsäure 2 bis 3 Stunden auf 140° bis 150° erhitzt. Nachdem das Purpurin grösstentheils in das Disubstitutionsproduct übergegangen ist, erhitzt man so lange auf 180 bis 185°, bis die Farbe der Schmelze, welche nach und nach in blaugrün übergegangen ist, sich nicht mehr ändert. Man lässt nun erkalten und arbeitet die Schmelze durch Eingiessen in verdünnte Salzsäure auf. Das Rohproduct bildet nach dem Trocknen ein dunkles blauschwarzes Pulver. Um die Verbindung in reiner Form zu erhalten, genügt ein ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus Anilin oder Pyridin. Sie bildet schwarze Nadeln. Die Sulfosäure des Productes färbt ungebeizte sowie vorchromirte Wolle in grünlich blauschwarzen Tönen an. — 10 k Oxyflavopurpurin werden in 200 k Anilin heiss gelöst und nach Zusatz von 2 k Borsäure so lange auf 180 bis 185° erhitzt, bis die aus der Schmelze entnommenen Proben nicht mehr grüner werden. Das Reactionsproduct bildet nach der Krystallisation aus Pyridin metallglänzende Nadeln, welche sich in Anilin, Pyridin und Chloroform mit blaugrüner Farbe lösen. Die Reaction verläuft vollständig analog, wenn man an Stelle des Anilins andere primäre aromatische Amine verwendet oder die in den Beispielen verwendeten Oxyanthrachinone durch Oxyanthrapurpurin ersetzt.

Zur Darstellung von Oxazinderivaten der Anthrachinonreihe erhitzen dieselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 153517) 1-Arylido-2-oxy-3-halogenanthrachinone bez. deren Derivate unter Zusatz halogenwasserstoffentziehender Mittel. Es werden z. B. 10 k 1.p-Toluido-2.4-dioxy-3-bromanthrachinon (erhalten durch Condensation von 2.4-Dibromxanthopurpurin mit p-Toluidin in alkoholischer Lösung) mit 100 k hochsiedendem Petroleum 3 Stunden auf 200° erhitzt. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und aus Pyridin umkrystallisirt. — 10 k 1.p-Toluido-2.4-dioxy-3-bromanthrachinon werden mit 10 k Natriumacetat innig gemischt und dann 2 Stunden im Oelbad auf 190° erhitzt. Die Reaktionsmasse wird zerrieben, mit Wasser ausgelaugt und aus Pyridin umkrystallisirt, wobei das gleiche Product erhalten wird wie nach Beispiel 1. — 20 k 1.p-Toluido-2.4-dioxy-3-bromanthrachinon werden mit 10 k Natriumacetat und 200 k Eisessig 2 Stunden gekocht. Das Oxazin scheidet sich dabei aus; es wird noch warm abgesaugt und mit etwas Eisessig und dann mit Wasser ausgewaschen. — 10 k 1.p-Toluido-2.4-dioxy-3-bromanthrachinon werden mit 100 k Anilin auf 180° erhitzt, bis die blaurothe Farbe der Lösung in das leuchtende Blau des Oxazins übergegangen ist. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einem Krystallbrei, der abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen wird.

Darstellung von p-Amidooxyanthrachinonsulfosäuren. Im Pat. 154353 ist gezeigt, dass α -Amidoanthrachinon bez. α -Alkylamidoanthrachinone beim Behandeln mit hochprocentiger rauchender Schwefelsäure in die entsprechenden p-Oxyderivate umgewandelt werden. Dieselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 155440) haben

nun gefunden, dass auch die Sulfosäuren der genannten Amido- bez. Alkylamidoanthrachinone das gleiche Verhalten zeigen, indem dieselben durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure in die Sulfosäuren des p-Oxy-amidoanthrachinons bez. der p-Oxyalkylamidoanthrachinone übergeführt werden. Die Producte sind sowohl als Farbstoffe wie auch als Ausgangsmaterialien für Farbstoffe von hohem Werth. — 50 k 1-amidoanthrachinon-6-sulfosaures Natron werden mit 1000 k rauchender Schwefelsäure von 80 Proc. bei 30 bis 35° so lange (3 bis 4 Tage) geführt, bis eine Probe sich in Borschwefelsäure blautoth mit gelbbrauner Fluoreszenz löst. Man giesst nun die Schmelze nach dem Verdünnen mit Schwefelsäuremonohydrat in Eiswasser und salzt aus. Die so erhaltene 1-Amido-4-oxy-6-anthrachinonsulfosäure ist identisch mit der gemäss Pat. 101 919 zur Darstellung von grünen Farbstoffen verwendeten Amidooxyanthrachinonsulfosäure. — 50 k 1.6-Methylamidoanthrachinonsulfosäure werden mit 1000 k rauchender Schwefelsäure von 80 Proc. bei 30° so lange geführt, bis eine in Eiswasser aufgearbeitete Probe keine unveränderte Methylamidoanthrachinonsulfosäure mehr enthält, was nach 3 bis 4 Tagen eintritt. Man giesst nun nach dem Verdünnen der Schmelze mit Schwefelsäuremonohydrat in Wasser und salzt mit Chlorkalium oder Kochsalz aus. Die so erhaltene 1-Methylamido-4-oxy-6-anthrachinonsulfosäure löst sich in Wasser violett; auf Zusatz von Alkali schlägt die Farbe nach Blau um. Ungebeizte Wolle wird in intensiv violetten, chromgebeizte Wolle in blauen Tönen angefärbt. — Ganz analog verläuft die Reaction, wenn man an Stelle der Amido- bez. Alkylamidoanthrachinonsulfosäuren andere α -Alkylamidoanthrachinonsulfosäuren verwendet. So erhält man z. B. aus der 1-Aethylamidoanthrachinon-6-sulfosäure eine 1-Aethylamido-4-oxyanthrachinon-6-sulfosäure.

Zur Darstellung einer Purpurin- α -sulfosäure behandeln die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 155 045) die im Pat. 149 801 beschriebene Anthrachinon- α -sulfosäure mit hochprocentiger rauchender Schwefelsäure und verseifen das hierbei entstandene Zwischenproduct. 30 k anthrachinon- α -sulfosaures Kali werden mit 450 k rauchender Schwefelsäure von 80 Proc. Anhydridgehalt so lange auf 30° erwärmt, bis an einer herausgenommenen und aufgearbeiteten Probe die Umwandlung in Purpurin- α -sulfosäure festgestellt ist. Die Schmelze wird hierauf nach dem Verdünnen mit Schwefelsäuremonohydrat auf Eis gegossen und das Zwischenproduct mit Chlorkalium ausgesalzen, wobei es sich in gelbrothen Flocken abscheidet. Zur Umwandlung des Zwischenproductes in die Purpurin- α -sulfosäure wird das erstere in heisser verdünnter Kalilauge gelöst und diese Lösung kochend mit Salzsäure zersetzt. — Die so erhaltene Purpurin- α -sulfosäure löst sich in Alkalien mit schöner rother Farbe. Sie färbt thonerdegebeizte Wolle in rothen, chromgebeizte Wolle in bläulichrothen Tönen an, welche blautichiger sind als die mit der gewöhnlichen Purpurinsulfosäure erhaltenen.

Zur Darstellung von 1.2.5-Trioxyanthrachinon oxydiren dieselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 156 960) Alizarin unter Zusatz von Borsäure mit rauchender Schwefelsäure bez. Schwefelsäureanhydrid. In einem mit Rührwerk versehenen eisernen Kessel werden 12 k bei 100° getrockneter Borsäure in 1000 k Oleum von 80 Proc. SO₃-Gehalt gelöst und sodann 80 k trockenes Alizarin bei 30 bis 35° eingetragen. Man lässt die Schmelze bei 33 bis 36° so lange umrühren, bis eine in üblicher Weise aufgearbeitete Probe in Schwefelsäure die violette Lösungsfarbe des 1.2.5-Trioxyanthrachinons zeigt. Man verdünnt sodann die Schmelze unter Kühlung mit 1000 k Schwefelsäure von 60° B. und lässt sie in Wasser einlaufen. Der abgeschiedene braunrothe Niederschlag wird abfiltrirt, gewaschen, in heisser verdünnter Natronlauge gelöst, kochend mit verdünnter Säure zersetzt, filtrirt und gewaschen. Man erhält eine orangegelbe Paste, welche getrocknet ein orangegelbes Pulver bildet. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig wird das 1.2.5-Trioxyanthrachinon in lebhaft rothgefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 273 bis 274° rein erhalten. Durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid oder anderen Acetylirungsmitteln erhält man derbe, lebhaft gelb gefärbte Nadeln der Triacetylverbindung vom Schmelzpunkt 227 bis 228°. Auf thonerdegebeizter Baumwolle erhält man klare, lebhaft blaurothe Töne, auf chromirter Baumwolle lebhaft blauviolette Töne.

Zur Darstellung von Leukooxyanthrachinonen erwärmen die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 148 792) p-Nitrooxyanthrachinone bez. p-Amidooxyanthrachinone oder die Aether dieser Verbindungen oder p-Nitroamidoanthrachinone bez. die entsprechenden Polyamidoanthrachinone in saurer Lösung so lange mit stark wirkenden Reaktionsmitteln, bis das Reactionsproduct stickstofffrei geworden ist. — Es werden z. B. 26 k 1.4-Nitrooxyanthrachinon mit 30 k Wasser zur Paste verrieben, eine Lösung von 90 k Zinnchlorür in 120 k Salzsäure zugefügt und die Masse so lange zum Kochen erhitzt, bis eine filtrirte und ausgewaschene Probe in verdünnter Natronlauge vollständig löslich geworden ist. Das Reactionsproduct wird mit Wasser verdünnt, der aus bräunlichen Krystallen bestehende Niederschlag abfiltrirt, gewaschen und getrocknet. Das so erhaltene Leukochinizarin krystallisirt aus Methylalkohol in braunen Nadeln, die bei 150° schmelzen. Es färbt chromirte Wolle in dunkelbraunen Tönen an. — 20 k 1.4-Diamidoanthrachinon werden mit 20 k Zinnchlorür zusammengemahlen, die Masse mit 40 k Salzsäure übergossen und unter Umrühren so lange zum Kochen erhitzt, bis eine Probe in verdünnter Natronlauge vollständig löslich geworden ist. Das abgeschiedene Product ist identisch mit dem im 1. Beispiel. — 20 k 4-Nitro-2-brom-1-oxyanthrachinon werden mit 25 k Zinn, 120 k Salzsäure und 100 k Wasser so lange gekocht, bis eine abfiltrirte und ausgewaschene Probe sich in verdünnter Natronlauge gelb löst. Die durch Eingiessen der Masse in Wasser erhaltene Verbindung ist bromfreies Leukochinizarin. Wird in diesem Beispiel das Nitrobromoxyanthrachinon durch die gleiche

Menge 4-Nitro-1-oxyanthrachinon-2-sulfosäure ersetzt, so geht die Reaction etwas langsamer vor sich, das Endproduct ist aber wieder das Leukochinizarin. — 20 k p-Diamidoanthrarufindimethyläther, erhalten durch Nitriren des Anthrarufindimethyläthers und Reduciren desselben, werden in 120 k Salzsäure von 14° B. gelöst, 15 k Zinn zugefügt und die Lösung so lange zum Kochen erhitzt, bis eine mit Wasser verdünnte Probe beim Zufügen von essigsaurem Natron gelb bleibt. Das durch Eingiessen in Wasser abgeschiedene Reactionsproduct wird filtrirt, gewaschen und getrocknet. Es besteht aus bräunlichen Krystallen, die in indifferenten Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind. In verdünnter Natronlauge löst sich das Leukotetraoxyanthrachinon gelbbraun, die warme Lösung wird an der Luft rasch blau. Auf gechromte Wolle zieht es in graublauen bis schwarzen Tönen, die Färbungen werden durch Nachchromiren vollkommen walkecht. — Beim Verschmelzen des Leukotetraoxyanthrachinons mit p-Toluidin wird ein in blauen Nadeln krystallisirendes Condensationsproduct erhalten, dessen Sulfosäuren Wolle in saurem Bad grün färben. — Dasselbe Leukotetraoxyanthrachinon wird erhalten, wenn in obigem Beispiele der Diamidoanthrarufindimethyläther durch den Diamidochryszindimethyläther ersetzt oder wenn ein Gemisch beider verwendet wird. — 37 k nitromethoxyanthrachinon- β -sulfosaures Natron (erhalten durch Nitriren des methoxyanthrachinon- β -sulfosauren Natrons, welches bei Digeriren von Nitroanthrachinon- β -sulfosäure mit methylalkoholischer Natronlauge entsteht) werden in 200 k Wasser gelöst, eine Lösung von 90 k Zinnchlorür in 150 k Salzsäure zugefügt und die Lösung zum Kochen erhitzt. Die anfangs rothe Farbe geht rasch in Gelb über. Nach längerem Kochen wird abgekühlt und das leukochinizarin-6-sulfosaure Natron mit Kochsalz gefällt. Leukochinizarin- β -sulfosäure zieht auf Wolle in saurem Bade gelb. Durch Nachchromiren werden tiefbraune Töne erhalten. Beim Verschmelzen mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin entsteht ein in bläulich schimmernden Nadeln krystallisirendes Condensationsproduct, das sehr schwer löslich ist und Wolle in saurem Bade grün färbt. — Ersetzt man in obigem Beispiele das nitromethoxyanthrachinon- β -sulfosaure Natron durch das Nitrirungsproduct der Methoxyanthrachinon- α -sulfosäure, so wird die Leukochinizarin-5-sulfosäure erhalten, deren Natronsalz in gelben Prismen krystallisiert. Sie hat ganz dieselben chemischen Eigenschaften und denselben Farbstoffcharakter wie die vorher beschriebene β -Säure.

Zur Darstellung von Oxazinderivaten der Anthrachinonreihe condensiren dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 156477) hydroxylirte oder amidirte Alizarine mit o-Amidophenolen. — 13 k Purpurin werden mit 8 k o-Amidophenol, 13 k Borsäure und 60 l Alkohol mehrere Stunden unter Druck auf 140° erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Druckkesselinhalt abfiltrirt, und der Rückstand mit kaltem Pyridin ausgezogen. Das Oxazin bleibt ungelöst zurück und kann durch Umkrystallisiren aus Pyridin in violetten Nadeln erhalten

werden. — Die Verbindung ist in Wasser unlöslich und in den üblichen indifferenten Lösungsmitteln äusserst schwer löslich. Die durch Behandeln mit Sulfirungsmitteln erhaltene Sulfosäure färbt ungebeizte Wolle in schönen blauvioletten Tönen an. — In derselben Weise wird bei Anwendung von 4-Amidoalizarin verfahren. — 18 k Purpurinsulfosäure (saures Kaliumsalz), dargestellt nach den Angaben des Pat. 84 774, werden mit 8 k o-Amidophenol, 13 k Borsäure und 60 l Wasser mehrere Stunden im emaillirten Druckkessel auf 140° erhitzt. Das abgeschiedene Product wird nach dem Erkalten abfiltrirt und durch Auslaugen mit heisser verdünnter Sodalösung von unveränderter Purpurinsulfosäure befreit. Zur weiteren Reinigung kann es in Wasser gelöst und aus der wässerigen Lösung mit wenig Kochsalz gefällt werden. Der so dargestellte Farbstoff löst sich schwer in kaltem Wasser, leichter in heissem mit blauer Farbe. Auf ungebeizter und chromgebeizter Wolle erhält man schöne blaue Töne.

Farbstoffe der Anthracenreihe. Nach Angabe derselben Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 149 780) werden durch Nitriren von α -Anthrachinonmonosulfosäure zwei Mononitroanthrachinonsulfosäuren erhalten, die sich als 1.5- und 1.8-Derivate erwiesen haben und die durch Reduction in die entsprechenden Amidosulfosäuren übergeführt werden. Diese liefern neue Amidooxyanthrachinone, wenn man sie in wässriger Lösung mit alkalischen Erden unter Druck erhitzt. Es hat sich gezeigt, dass die aus diesen Amidooxyanthrachinonen durch die Einwirkung von Halogenen erhältlichen Halogenderivate besonders leicht mit primären aromatischen Aminen reagiren, wobei blaue bis blaugrüne Farbstoffe gebildet werden. Als besonders werthvoll haben sich die Condensationsproducte von gebromtem 1.5- bez. 1.8-Amidooxyanthrachinon mit Anilin bez. p-Toluidin erwiesen. Da die 1.5- und 1.8-Derivate keine erheblichen Unterschiede aufweisen, so können bei dem Verfahren mit demselben Erfolg Gemische dieser Verbindungen benutzt werden. — Zur Darstellung der Halogenderivate lässt man z. B. zu einer auf etwa 60° erhitzten wässerigen Suspension von 10 k 1.5- bez. 1.8-Amidooxyanthrachinon oder von einem Gemisch derselben 30 k Brom langsam zufließen und erhitzt schliesslich die Mischung kurze Zeit auf 100°. Das bromirte Amidooxyanthrachinon bildet ein braunrothes bis orangerotes Pulver, das in Wasser unlöslich und in den meisten indifferenten Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist. Zur Gewinnung des Condensationsproductes mit p-Toluidin wird das Bromderivat mit der fünffachen Menge p-Toluidin so lange am Rückflusskühler erhitzt, bis eine weitere Zunahme der Farbstoffbildung nicht mehr zu bemerken ist. Die ursprüngliche Orangefarbe der Schmelze geht hierbei durch ein schmutziges Olivbraun in Grünblau über. Durch Zusatz von Alkohol zur Schmelze wird der Farbkörper in dunklen Krystallen abgeschieden. — Zur Darstellung der Sulfosäure trägt man 10 k des trockenen Condensationsproductes in 50 k rauchender Schwefelsäure von 10 Proc. SO₃-Gehalt langsam ein und

lässt dann die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur so lange stehen, bis eine in Wasser gegossene Probe in verdünntem Alkali vollkommen löslich ist. Die Masse wird dann in Wasser gegossen, der Farbstoff durch Kochsalz gefällt und in üblicher Weise durch Umlösen gereinigt. Er löst sich in Wasser mit grünstichig blauer Farbe. Der Farbstoff färbt ungebeizte Wolle in reinen grünblauen Tönen an. — Das Condensationsproduct mit Anilin wird in gleicher Weise wie das Toluidinderivat dargestellt, welchem es auch in seinem Verhalten gegen Lösungsmittel völlig gleicht. Die in bekannter Weise dargestellte Sulfosäure färbt Wolle in mehr reinblauen Tönen.

Fluorindine der Naphtalinreihe untersuchten R. Nietzki und A. Vollenbruck (Ber. deutsch. 1904, 3887), — E. Knecht und E. Hibbert (das. S. 3475) das Naphtolgelb S, — E. Nölting (das. S. 1899) Farbstoffe der Naphtyldiphenylmethan-, Dinaphtylphenylmethan- und Trinaphtylmethanreihen.

5. Azofarbstoffe. Zur Darstellung von Monoazofarbstoffen, welche Wolle bei Gegenwart von Kupfersalzen blau färben, diazotirt die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 148 198) die durch Einwirkung von Bisulfit auf 4-Chlor-2-nitrophenol entstehende Chloramidophenolsulfosäure und kuppelt mit 1.8-Amidonaphtol-3.6- bez. -2.4-disulfosäure. Man diazotirt 22,3 k Chloramidophenolsulfosäure in mineralsaurer Lösung vermittle 7 k Nitrit und lässt die Diazoverbindung in eine durch Sodazusatz alkalisch gehaltene Lösung von 32 k Amidonaphtoldisulfosäure(H) einlaufen. Es entsteht ein leicht löslicher Farbstoff, den man durch Zufügen von Kochsalz ausfällt, abfiltrirt und trocknet. Das so erhaltene Product erzeugt auf Wolle in saurem Bade bei Gegenwart von Kupfervitriol schöne klare blaue Töne, welche sich durch ihre Lichtechtheit auszeichnen. — Man erhält ein in allen wesentlichen Eigenschaften ähnliches Product, wenn in dem vorstehenden Beispiel die H-Säure durch die gleiche Menge 1.8-Amidonaphtol-2.4-disulfosäure ersetzt wird.

Die Darstellung von Oxyazofarbstoffen nach Pat. 145 906 (J. 1903, 191) ändert die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 148 881) dahin, dass man an Stelle von β -Naphtol hier Resorcin, 2.7-Dioxynaphtalin und 1.8.4-Amidonaphtolsulfosäure verwendet. Die Darstellung dieser Combination erfolgt in der gleichen Weise, wie dies im Pat. 145 906 für die Darstellung des β -Naphtolfarbstoffes angegeben worden ist. Alle drei Combinationen sind indessen alkalisch bez. neutral so leicht wasserlöslich, dass sie nur unvollständig aussalzbar sind und man sie daher durch Ansäuern abscheiden muss.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 148 882) haben weitere Untersuchungen ergeben, dass auch die 2.1.6- und die 2.1.7- β -Naphtylamindisulfosäure bez. die entsprechenden Chlor- β -naphtylaminsulfosäuren unter den gleichen Bedingungen ihre an der Stelle 1 befindliche Sulfogruppe bez. ihr Chloratom in 1 gegen Hydroxyl austauschen. Sowohl hier als

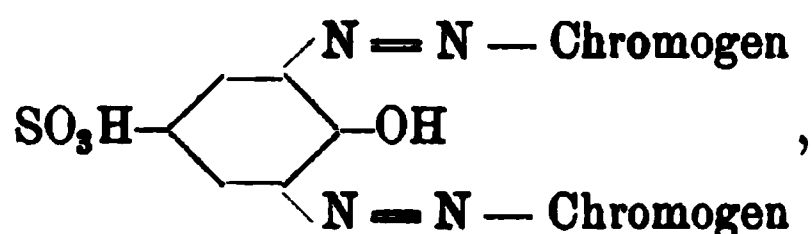
Name des Farbstoffs	Farbe der wässrigen Lösung	Nüance der Färbungen		
		direct	chromirt	ge-kupfert
1-Chlor-2-naphtylamin-5-sulfosäure bez. β -Naphtylamin-disulfosäure (2.1.5) und Resorcin	rothbraun	rothbraun	schwärzlichviolett	rothviolett
1-Chlor-2-naphtylamin-5-sulfosäure bez. β -Naphtylamin-disulfosäure (2.1.5) und 2.7-Dioxynaphtalin	roth	rothbraun	schwärzlichviolett	rothviolett
1-Chlor-2-naphtylamin-5-sulfosäure bez. β -Naphtylamin-disulfosäure (2.1.5) und 1.8.4-Amidonaphtolsulfosäure	rothviolett	blauviolett	schwärzlichgrün	blau

auch bei Anwendung der im Verfahren des Hauptpatentes benutzten 2.1.5-Derivate erfolgt der Austausch von Chlor in den Chlor- β -naphtylaminsulfosäuren gegen Hydroxyl leichter als bei der Disulfosäure derjenige der 1-Sulfogruppe. Ein weiterer Unterschied zeigt sich in der Farbe und Combinationsfähigkeit der entstandenen Diazolösungen. Während nämlich bei Anwendung der Chlornaphtylaminsulfosäuren Salzsäure abgespalten und die 2-Diazo-1-naphtol-5- bez. 6- oder 7-sulfosäure gebildet wird (bez. bei Anwendung von 1-Chlor- β -naphtylamin das 2-Diazo-1-naphtol entsteht) und die Diazolösungen in allen Fällen als gelbe Lösungen vorhanden sind, welche sich leicht kuppeln lassen, entstehen bei Verwendung der β -Naphtylamindisulfosäuren weit röthere, intensiver gefärbte Lösungen, welche wesentlich träger kuppeln. Auch ist die angewendete Menge Alkalicarbonat von Einfluss auf die Schnelligkeit des zu bewerkstelligenden Austausches. Mit einem etwa nur 1 Mol. betragenden Ueberschuss an Natriumcarbonat bedarf man zum Austausch von Chlor bez. der Sulfogruppe wesentlich höherer Temperatur als bei Anwendung eines grossen Ueberschusses an Natriumcarbonat. In letzterem Falle tritt eine beträchtliche Beschleunigung ein in der Art, dass z. B. die Ueberführung der diazotirten 1-Chlor-2-naphtylamin-

Name des Farbstoffs	Farbe der wässrigen Lösung	Nüance der Färbungen		
		direct	chromirt	ge-kupfert
1-Chlor-2-naphtylamin-6-sulfosäure bez. β -Naphtylamin-disulfosäure (2.1.6) und β -Naphtol	violettroth	braunviolett	bläulichschwarz	lebhaft violett
1-Chlor-2-naphtylamin-7-sulfosäure bez. β -Naphtylamin-disulfosäure (2.1.7) und β -Naphtol	blau	braunviolett	bläulichschwarz	lebhaft violett

5-sulfosäure in die Oxydiazoverbindung bei Anwendung von etwa 50 Th. calcinirter Soda auf 25,7 Th. dieser Sulfosäure in 1 bis 2 Stunden bei 25° erfolgt. — Die 2-Diazo-1-naphtol-6- und 7-sulfosäuren lassen sich wie die 5-Sulfosäure ebenfalls nur mit leicht kuppelnden Azofarbstoff-componenten vereinigen und liefern alsdann wiederum nachchromirbare bez. nachkupferungsfähige Wollfarbstoffe. Von praktischer Wichtigkeit sind davon in erster Linie wieder die Combinationen mit β -Naphtol, deren Eigenschaften die obige Tabelle gibt.

Zur Darstellung nachchromirbarer Disazofarbstoffe der Constitution



stellt dieselbe Bad. Fabrik (D. R. P. Nr. 150 373) die für den Umsatz mit 2 Mol. eines und desselben oder zweier verschiedener Chromogene bestimmte Tetrazoverbindung aus m-Diamido-p-chlorbenzolsulfosäure her. — 10 Th. des Kaliumsalzes der Dinitrochlorbenzolsulfosäure (Pat. 116 759) werden übergossen mit 80 Th. Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 und nach und nach mit etwa 20 Th. granulirtem Zinn unter gutem Rühren versetzt. Unter starker Erwärmung entsteht eine gelbliche Lösung, aus der sich beim Erkalten anscheinend ein Zinnchlorürdoppelsalz der Diamidosäure in farblosen Nadeln abscheidet. Nach dem Abfiltriren löst man den Rückstand in viel heissem Wasser, entfernt das Zinn durch Einleiten von Schwefelwasserstoff und erhält dann beim Abkühlen die Diamidoverbindung in farblosen Nadeln. Sie ist fast unlöslich in kaltem, ziemlich schwer löslich in heissem Wasser und krystallisirt daraus beim Erkalten in grossen farblosen Nadeln, welche anscheinend 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Sie vereinigt sich noch mit Diazoverbindungen zu Farbstoffen und liefert eine gelbe, leicht lösliche Tetrazoverbindung. — 6 Th. m-Diamidochlorbenzolsulfosäure werden unter Zusatz von etwa 15 Th. calcinirter Soda in Wasser gelöst. Die eiskalte wässrige Lösung wird mit etwa 45 Th. Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 versetzt und dann eine concentrirte wässrige Lösung von 3,5 Th. Natriumnitrit unter Rühren zugegeben. — Die hellbräunliche gelbe Diazolösung wird alsdann in eine eiskalte wässrige Lösung von 35 Th. calcinirter Soda eingegossen und dann sogleich eine Lösung von 7,5 Th. β -Naphtol in 6 Th. Natronlauge von 40° B. und etwas Wasser hinzugegossen. Schon in der Kälte beginnt die Bildung eines rothen Zwischenproductes. Man erwärmt alsdann auf etwa 45° und hält etwa 3 Stunden bei dieser Temperatur; der gebildete Endfarbstoff ist als schwärzlichgrüner Niederschlag vollständig abgeschieden. Man filtrirt, wäscht mit etwas verdünnter Kochsalzlösung, presst und trocknet. — An Stelle von β -Naphtol können Dioxynaphtaline, Naphtol-sulfo- und carbonsäuren, Amidonaphtolsulfosäuren u. s. w., in gleicher Weise Anwendung finden, und zwar sowohl zur Darstellung der ein-

fachen wie gemischten Farbstoffcombinationen. — Eine so dargestellte und mit Soda alkalisch gemachte Tetrazolösung aus 12 Th. m-Diamido-

Symmetrische Disazofarbstoffe aus tetrazotirter m-Diamidochlorbenzol-p-sulfosäure.

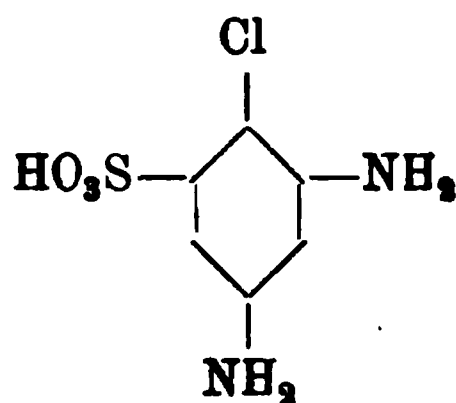
2 Molecüle	Farbe der wässerigen Lösung	Nüance der directen Färbung auf Wolle	Nüance der nach- chromirten Färbung
β -Naphtol	violettblau	braun	blauschwarz
2.7-Dioxynaphtalin	blau	braun	blauschwarz
1.8-Dioxynaphtalin-4-sulfosäure	blau	violett	blauschwarz
2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure	blaugrün	rothbraun	violett- schwarz
m-Phenylendiamin	braunroth	rothbraun	braunschwarz
m-Oxydiphenylamin	violettroth	rothbraun	violett- schwarz

Unsymmetrische Disazofarbstoffe aus tetrazotirter m-Diamidochlorbenzol-p-sulfosäure und zwei untereinander verschiedenen Componenten X und Y.

X —	Y —	Farbe der wässerigen Lösung	Nüance der directen Färbungen auf Wolle	Nüance der nach- chromirten Färbungen
α -Naphtylamin desgl.	β -Naphtol 1 Naphtol-4- sulfosäure	violett violettroth	braunroth braunroth	blauschwarz röthlich- schwarz
desgl.	2-Amido-5- naphtol-7-sulfo- säure	roth	braunroth	schwarz
desgl. β -Naphtol	Resorcin Resorcin	roth grünblau	braunroth braun	braunschwarz violett- schwarz
desgl.	2.7-Dioxy- naphtalin	blau	braunschwarz	schwarz
desgl.	2-Naphtol-3- carbonsäure Schmp. 216°	blau	braunschwarz	blauschwarz
1-Naphtol-4- sulfosäure desgl.	β -Naphtol m-Phenylen- diamin	violettblau roth	braun rothbraun	schwarz braunschwarz
2-Naphtol-6- sulfosäure	β -Naphtol	blau	rothbraun	blauschwarz
2-Naphtylamin- 6-sulfosäure	m-Phenylen- diamin	roth	orangeroth	braunschwarz
1-Naphtylamin- 4-sulfosäure	β -Naphtol	violett	violettroth	schwarz

chlorbenzolsulfosäure wird eingegossen in eine wässrige Lösung von 7,5 Th. β -Naphtol in 6 Th. Natronlauge von 40° B. Der Zwischenkörper scheidet sich als schwärzlicher Niederschlag vollständig ab. Man trennt ihn von der Mutterlauge durch Absaugen und giesst ihn nach dem Aufschlännen mit etwas Wasser in eine sodaalkalische Lösung von 8 Th. 2.7-Dioxynaphtalin. Zur Vollendung der Combination erwärmt man unter Rühren 3 bis 4 Stunden auf etwa 45°, filtrirt den vollständig abgeschiedenen Farbstoff, wäscht mit etwas verdünnter Kochsalzlösung, presst und trocknet. Die Eigenschaften der wichtigsten, bisher dargestellten Combinationen geben die beiden vorstehenden Tabellen.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 156 828) hat sich gezeigt, dass die Diamidochlorbenzolsulfosäure von der Formel



welche durch Reduction der im Pat. 116 339 beschriebenen 1.3-Dinitro-4.5-chlorbenzolsulfosäure erhalten werden kann, ein ganz ähnliches Verhalten zeigt, indem die Tetrazoverbindung dieser Diamidosäure mit Chromogenen bei Gegenwart von Alkalien oder salzsäurebindenden Mitteln combinirt nicht die entsprechenden chlorhaltigen Disazofarbstoffe liefert, sondern Combinationen, welche identisch sind mit denjenigen, die aus der Tetrazoverbindung der entsprechenden Diamidophenolsulfosäure entstehen. 15 Th. dinitrochlorbenzolsulfosaures Natron werden allmählich in 100 Th. heisses Wasser, zu dem vorher 30 Th. Eisen und 1 Th. Essigsäure gegeben wurde, eingetragen. Nach erfolgter Reduction wird mit 1,3 Th. Soda alkalisch gemacht und aus der vom Eisenschlamm abfiltrirten Lauge nach vorhergehendem Einengen die Diamidochlorbenzolsulfosäure mittels Salzsäure gefällt. Dieselbe ist in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem Wasser löslich, aus welchem sie beim Erkalten in farblosen Nadeln krystallisirt. Sie liefert eine gelbe Tetrazoverbindung. — Zu einer Suspension von 11,1 Th. Diamidochlorbenzolsulfosäure in 120 Th. Salzsäure von 21° B. und 20 Th. Wasser wird unter Rühren langsam eine concentrirte wässrige Lösung von 7 Th. Natriumnitrit allmählich zugegeben. Die so erhaltene Tetrazolösung wird auf Eis gegossen, bei 0° mit Soda deutlich alkalisch gemacht und dann sogleich zu einer Lösung von 14,5 Th. β -Naphtol in 13 Th. Natronlauge von 40° B. und 125 Th. Wasser gegeben. Nach 10 bis 12stündigem Rühren bei gewöhnlicher Temperatur wird aufgeköcht, der als schwarzes Pulver vollständig abgeschiedene Farbstoff filtrirt, gewaschen, gepresst und getrocknet. — Er löst sich in Wasser mit violettschwarzer Farbe. Die Nuance der directen Färbung ist rothbraun und geht beim Nach-

chromiren in schwarz über. — Für die Darstellung der übrigen Combinationen sind die Angaben des Hauptpat. maassgebend.

Combination der mit Soda behandelten Tetrazoverbindung aus o-p-Diamidochlorbenzolsulfosäure mit	Löslichkeit in Wasser	Nüance der directen Färbung auf Wolle	Nüance der chromirten Färbung auf Wolle	Nüance der gekupferten Färbung auf Wolle
2 Molecüle β -Naphtholsulfosäure Schäffer	violett-blau	rothbraun	violett-schwarz	schwärzlichviolett
2 Molecüle m-Phenylen-diamin	gelbbraun	gelbbraun	braun	röthlich-braun
1 Molecül β -Naphtholdisulfosäure R und 1 Molecül β -Naphtol	blau	violett-braun	violett-schwarz	violett-schwarz
1 Molecül α -Naphtholsulfosäure 1.4 und 1 Molecül β -Naphtol	violett-blau	röthlich-violett	violett-schwarz	trübviolett
1 Molecül α -Naphtholsulfosäure 1.4 und 1 Molecül 1.8.4-Amidonaphtholsulfosäure	dunkel-blau	bläulich-violett	schwärzlichgrün	schwärzlichblau
1 Molecül β -Naphtholsulfosäure Schäffer und 1 Molecül β -Naphtol	violett	rothbraun	violett-schwarz	schwärzlichviolett
1 Molecül Naphtionsäure und 1 Molecül β -Naphtol	weinroth	braunroth	gelbbraun	rothbraun

Zur Darstellung eines beim Nachchromiren blau werdenden Monoazofarbstoffes kuppelt die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 151 042) die Diazoverbindung der 4-Nitro-1-naphtylamin-5-sulfosäure mit 1.4-Naphtholsulfosäure. Die in üblicher Weise aus 26,8 Th. 4-Nitro-1-naphtylamin-5-sulfosäure (wie sie durch Nitriren von 1.5-Naphtylaminsulfosäure erhalten werden kann) hergestellte Diazoverbindung lässt man einlaufen in eine sodaalkalisch gehaltene Lösung von etwa 25 Th. 1.4-naphtholsulfosaurem Natron. Die Combination ist nach kurzer Zeit beendet und der entstandene Farbstoff, welcher grösstentheils bereits abgeschieden ist, wird durch Zusatz von etwas Kochsalz vollständig ausgefällt. Man filtrirt ab, presst und trocknet.

Zur Darstellung eines Wolle röthlichgelb färbenden, beim Nachchromiren dunkelbordeauxfarbene Töne liefernden Monoazofarbstoffes kuppelt dieselbe Bad. Fabrik (D. R. P. Nr. 151 279) diazotirte Anthranilsäure mit p-Kresol. 137 Th. Anthranilsäure werden in bekannter Weise in die Diazoverbindung übergeführt und diese in eine mit überschüssiger Soda versetzte Lösung von 108 Th. p-Kresol und 120 Th. Natronlauge von 40° Bé. unter Rühren einlaufen gelassen. Die Farbstoffbildung ist nach einigen Stunden beendet. Die Abscheidung des theilweise ausfallenden Farbstoffes wird

durch Zusatz von Kochsalz eine fast vollständige. Man filtrirt ab, presst und trocknet. Der so erhaltene Farbstoff stellt ein dunkelbraunes Pulver dar, welches sich in Wasser mit bräunlichgelber Farbe löst.

Zur Darstellung eines o-Oxyazofarbstoffes für Wolle aus 2.4-Dichlor-1-naphtylaminsulfosäure überlässt dieselbe Bad. Fabrik (D.R.P. Nr. 153 298) deren Diazoverbindung in mineral-saurer Lösung längere Zeit sich selbst oder behandelt am besten mit mineralsäurebindenden Mitteln, wie Acetaten oder Carbonaten der Alkalien und Erdalkalien, und kuppelt die so entstandene Oxydiazoverbindung mit β -Naphtol. — 254 Th. 2.4-Dichlor-1-acetnaphtalid werden unter Rühren in 1425 Th. Oleum von 23 Proc. eingetragen, so dass die Temperatur 45° nicht übersteigt. Sobald eine Probe des Sulfirungsgemisches in verdünnter Sodalösung glatt löslich ist, wird in 8000 Th. Wasser gegossen und zur Abspaltung der Acetylgruppe etwa 2 bis 3 Stunden unter Ersatz des verdampfenden Wassers zum Kochen erhitzt. Die 2.4-Dichlor-1-naphtylaminsulfosäure scheidet sich dabei schon in der Hitze als farbloses, in Wasser schwer lösliches Pulver ab. — 292 Th. der so dargestellten 2.4-Dichlor-1-naphtylaminsulfosäure werden unter Zusatz der erforderlichen Menge Soda in Wasser gelöst, mit 70 Th. Natriumnitrit versetzt und dann durch Zugabe von etwa 450 Th. Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 die Diazoverbindung gebildet, welche sich grösstentheils in Form von blassgelben Kryställchen abscheidet. Zum Austausch des Chlors wird mit Soda stark alkalisch gemacht und so lange bis zu einer Temperatur von 60° erwärmt, bis eine klare gelbe Lösung entstanden ist, welche mit alkalischer Resorcinlösung eine tiefviolette Färbung liefert. Man versetzt alsdann mit einer concentrirten Auflösung von 150 Th. β -Naphtol in der nöthigen Menge Natronlauge und rührt unter Beibehaltung einer Temperatur von 60° 3 bis 4 Stunden. Beim Versetzen mit Kochsalz scheidet sich der Farbstoff als dunkles Pulver ab. Er ist leicht löslich mit leuchtend blauer Farbe in Wasser. — An Stelle von Soda können auch andere mineralsäurebindende Mittel, wie z. B. Magnesia, Kreide, Natriumacetat u. s. w., Verwendung finden. Anstatt die Diazoverbindung mit mineralsäurebindenden Mitteln zu behandeln, kann auch der Austausch des Chlors derart bewirkt werden, dass man die wässerige Suspension der Amidosäure mit Natriumnitrit bei Abwesenheit von Mineralsäure versetzt. Auch bei längerem Stehen der Diazoverbindung in wässriger Lösung findet schon allmählich Ersatz des zur Diazogruppe o-ständigen Chloratoms gegen Hydroxyl statt.

Zur Darstellung von Monoazofarbstoffen aus p-Amidomonoalkylanilinen führt dieselbe Bad. Fabrik (D.R.P. Nr. 154 336) dieselben durch Behandeln mit mindestens 2 Mol. Nitrit in die Diazoverbindungen der Alkylphenylnitrosamine über, kuppelt diese mit 1.8-Dioxynaphtalin-3.6-disulfosäure und spaltet die Nitrosogruppe durch Verseifen ab. 19,5 Th. salzsaures Monomethyl-p-phenylendiamin ($\frac{1}{10}$ Mol.) werden in 200 Th. Wasser und 30 Th. Salzsäure von 19° Bé. gelöst und unter Kühlung mit einer Lösung von 13,8 Th. Natriumnitrit

($\frac{2}{10}$ Mol.) versetzt. Die so dargestellte, braungelb gefärbte Diazolösung des p-Amidomethylphenylnitrosamins lässt man einfließen in eine mit etwa 50 Th. krystallisirtem Natriumacetat versetzte Lösung der $\frac{1}{10}$ Mol. Nitrit entsprechenden Menge 1.8-Dioxynaphtalin-3.6-disulfosäure. Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Rühren wird auf 50° angewärmt und der leicht lösliche Farbstoff in Form braunrother Flocken mit Kochsalz abgeschieden. — 10 Th. des so erhaltenen Farbstoffes werden in der zehnfachen Menge verdünnter Salzsäure (10 Proc. HCl enthaltend) gelöst und kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Durch Versetzen der erkalteten salzsauren Lösung mit concentrirter Kochsalzlösung scheidet sich der verseifte Farbstoff in Form von braunrothen Flocken ab. Er löst sich mit blauvioletter Farbe in Wasser und färbt Wolle in blauen Tönen an.

Zur Darstellung schwarzer nachchromirbarer Monoazofarbstoffe kuppelt dieselbe Bad. Fabrik (D. R. P. Nr. 156 157) Pikraminsäure mit den Alphylsulfonverbindungen der 1.8-Amidonaphtol-5-sulfosäure. Die Darstellung der Benzolsulfamidonaphtolsulfosäure erfolgt durch Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf eine alkalische Lösung des Natronsalzes der 1.8-Amidonaphtol-5-sulfosäure. Zweckmässigerweise scheidet man die ziemlich leicht lösliche Benzolsulfamidoverbindung nicht ab, sondern bestimmt, nachdem man sich überzeugt hat, dass keine unveränderte (Disazofarbstoff bildende) Amidonaphtolsulfosäure mehr vorhanden ist, den Gehalt der Lösung an Benzolsulfamidonaphtolsulfosäure durch Titration mit einer Diazoverbindung, z. B. p-Nitrodiazobenzol, in essigsaurer Lösung. — Zur Darstellung des Farbstoffes lässt man die aus 1 Th. Pikraminsäure in bekannter Weise erhaltene Diazoverbindung auf 2 Th. benzolsulfamidonaphtolsulfosaures Natron in schwach sodaalkalisch gehaltener Lösung einwirken. Der Farbstoff scheidet sich in krystallinischer Form ab. Er wird abfiltrirt, mit stark verdünnter Kochsalzlösung gewaschen, gepresst und getrocknet. Der Farbstoff löst sich in Wasser mit violetter Farbe. — Wendet man an Stelle von Benzolsulfochlorid andere Arylsulfochloride an, z. B. o- oder p-Toluolsulfochlorid bez. Gemische beider, so erhält man Farbstoffe von im Wesentlichen ähnlichen Eigenschaften.

Zur Darstellung nachchromirbarer o-Oxyazofarbstoffe behandelt die Badische Anilin- u. Sodafabrik (D. R. P. Nr. 156 440) Sulfoderivate der 1.2-Naphtylaminsulfosäure nach erfolgter Diazotirung mit mineralsäurebindenden Mitteln, wie Acetaten oder Carbonaten der Alkalien und Erdalkalien, oder auch mit Alkalinitriten und kuppelt die so erhaltenen o-Oxydiazoverbindungen mit β -Naphtol. 42,7 Th. Dinatriumsalz der 1.2.4.6-Naphtylamintrisulfosäure werden in 150 Th. Wasser gelöst, mit 12,5 Th. Salzsäure (spec. Gew. 1,16) versetzt und 7 Th. Natriumnitrit, in 15 Th. Wasser gelöst, zugesetzt. Sofort beginnt die Abscheidung der Diazoverbindung und in kurzer Zeit ist die Diazotirung beendet. Man macht hierauf mit 26,5 Th. calc. Soda, gelöst in 100 Th. Wasser, alkalisch und versetzt nach $\frac{3}{4}$ stündigem

Rühren mit einer Lösung von 16 Th. β -Naphtol in 40 Th. Wasser und 13 Th. Natronlauge von 40° Bé. Nach längerem Rühren bei etwa 50° ist die Farbstoffbildung beendet. Man säuert mit Salzsäure an und fällt mit Kochsalz. Erforderlichenfalls wird durch Umlösen gereinigt. Das so erhaltene Product färbt ungebeizte Wolle in bräunlichrothen Tönen an und liefert beim Nachchromiren ein schönes Blauschwarz. — Ganz analog verläuft die Darstellung der β -Naphtolcombinationen bei Verwendung von z. B. 1.2.4- und 1.2.5- α -Naphtylamindisulfosäure und 1.2.4.7- und 1.2.5.7- α -Naphtylamintrisulfosäure.

Im Zusatz (D. R. P. Nr. 157 325) wird empfohlen, dass man die Sulfoderivate der 1.2-Naphtylaminsulfosäure nach erfolgter Diazotirung in mineralsaurer oder neutraler Lösung sich selbst überlässt und alsdann die so erhaltenen o-Oxydiazoverbindungen mit Betanaphtol kuppelt.

Zur Darstellung von sauren Azofarben setzen Boehringer & Söhne (D. R. P. Nr. 152 926) ein Gemisch des Amins mit Nitrit und einem sauren Kuppelungscomponenten in wässriger Lösung bez. Suspension der anodischen Wirkung des elektrischen Stromes aus. Als Anodenmaterial ist Platin geeignet, als Kathodenmaterial ein beliebiges Metall. Die Stromverhältnisse können innerhalb weiter Grenzen schwanken. Die Flüssigkeit an der Anode ist durch geeignete Vorrichtungen in steter Bewegung zu halten. — 93 Th. Anilin, 348 Th. R-Salz (naphtol-disulfosaures Natrium), 69 Th. Natriumnitrit werden mit 700 Th. Wasser in einem Diaphragma unter Verwendung einer Platinanode und eines Rührwerkes der Stromwirkung ausgesetzt, während verdünnte Natronlauge mit einer Nickelkathode das Diaphragma umgeben. Nach etwas mehr als der zur Zersetzung des Nitrits nothwendigen Zeit wird der Versuch unterbrochen und aus der tiefrothen Anodenflüssigkeit der Farbstoff (Ponceau 2 G) nach bekannten Methoden gewonnen. Es werden Stromdichten von 0,5 bis 7,5 Amp. auf 100 qc mit gleichem Erfolge verwendet. Die Temperatur kann 40 bis 90° betragen. — Von weiteren Beispielen unter gleichen Versuchsbedingungen seien angeführt: siehe Tabelle S. 188 oben.

Die Darstellung eines Wolle mit Hilfe von Chromaten echt blauschwarz färbenden Monoazofarbstoffes geschieht nach Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 149 106) durch Combination der Diazoverbindung der Acetyldiamidophenolsulfosäure ($\text{CH}_3 \cdot \text{CONH} : \text{NH}_2 : \text{OH} : \text{SO}_3\text{H} = 1 : 3 : 4 : 5$) mit β -Naphtol. — 26,8 k acetyldiamidophenolsulfosaures Natron werden in wässriger Lösung mit 40 k Salzsäure 21° Bé. angesäuert und bei 10° mit 7 k Nitrit diazotirt. Die Diazoverbindung wird bei 0° mit der Lösung von 15 k β -Naphtol in 3 hl Wasser und 30 k Natronlauge von 40° Bé. vermischt. Die Farbstoffbildung ist nach 12 Stunden beendet. Man neutralisirt dann das freie Aetznatron mit Salzsäure, wobei sich der Farbstoff ausscheidet.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 156 564) hat sich gezeigt, dass auch andere Amine und Phenole, mit jener Diazoverbindung combinirt, Farb-

Anodenlösung	Temperatur	Resultat
1. Orange II 195 Th. Sulfanilsäure, Natrium, 144 Th. β -Naphtol, 69 " Natriumnitrit, 700 " Wasser.	20 bis 90°	Der Farbstoff bleibt während der Elektrolyse in Lösung.
2. Congo 184 Th. Benzidin, 634 " Naphtionat + 4 H ₂ O, 170 " Kaliumnitrit, 700 " Wasser.	20 bis 90°	Der Farbstoff bleibt während der Elektrolyse in Lösung.
3. Dianisidinblau 244 Th. Dianisidin, 288 " β -Naphtol, 138 " Natriumnitrit, 700 " Wasser.	20 bis 90°	Der Farbstoff scheidet sich während der Elektrolyse vollkommen aus.
4. Chrysamin G 184 Th. Benzidin, 820 " salicylsaures Natron, 138 " Natriumnitrit, 700 " Wasser.	20 bis 90°	Der Farbstoff scheidet sich während der Elektrolyse fast vollkommen aus.
5. Hessisch Braun 184 Th. Benzidin, 632 " Farbstoff aus Sulfanilsäure + Resorcin, 138 " Natriumnitrit, 700 " Wasser.	20 bis 90°	Der Farbstoff bleibt während der Elektrolyse in Lösung.

Die Farbstoffe werden nach bekannten Methoden isolirt.

stoffe liefern, die analoge Vorzüge besitzen. An dem Herstellungsverfahren wird bei Anwendung der in folgender Tabelle zusammengestellten brauchbaren Bestandtheile an Stelle des β -Naphtols nichts geändert. — Die Farbstoffe ziehen viel gleichmässiger auf als die analogen

	Farbe der wässerigen Lösung	Färbung auf Wolle	
		direct	chromirt
Resorcin	orange	gelbbraun	violettbraun
1. 8-Dioxynaphtalin-4-sulfosäure .	roth	violett	dunkelblau
1. 8-Dioxynaphtalin-3. 6-disulfosäure	blauviolett	violett	dunkelblau
2. 3-Amidonaphtol-6-sulfosäure .	blauschwarz	bordeaux	schwarz
1. 8-Amidonaphtol-3. 6-disulfosäure	violett	violett	schwarz

Azoderivate, in denen an Stelle der Acetamidogruppe andere Gruppen, wie die Methyl-, Chlor-, Nitrogruppe substituiert sind. Besonders tritt ihre Egalisirungsfähigkeit auch bei Mischungen und beim Färben in stark saurer Flotte hervor.

Die Darstellung von Monoazofarbstoffen, welche bei der Nachbehandlung mit Bichromaten die thierische Faser echt dunkelbraun färben, geschieht nach Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 150914) durch Combination von Diazonaphtalinsulfosäuren mit m-Amidophenol oder seinen Homologen. — 22,3 k 1.7-Naphtylaminsulfosäure werden in bekannter Weise diazotirt. Die Lösung der Diazoverbindung lässt man in eine Lösung von 12,3 k o-Amido-p-kresol, 12 k Natronlauge (40° Bé.) und 22 k Soda in 5 hl Wasser einlaufen. Sobald die Reaction beendet ist, wärmt man auf 60° an und fällt den Farbstoff mit Kochsalz aus. Er ist in Wasser mit orangerother Farbe löslich und färbt Wolle direct in saurem Bade röthlich orange, das durch weitere Behandlung mit Bichromat in dunkelbraun übergeht. — Einen analogen Farbstoff von nahezu gleichen Färbeeigenschaften erhält man, wenn man an Stelle von Amidokresol 11 k m-Amidophenol verwendet. Doch muss dann Acetat an Stelle von Soda als Neutralisationsmittel verwendet werden. — Ersetzt man die 1.7-Naphtylaminsulfosäure durch andere Naphtylaminsulfosäuren, so erhält man Farbstoffe von gleichen typischen Eigenschaften, die nur geringe Nüancendifferenzen zeigen. — Die Eigenschaften der Farbstoffe zeigt folgende Tabelle: siehe Seite 190.

Zur Darstellung von Monoazofarbstoffen aus 1.2-Amidonaphtolsulfosäuren lassen die Chemischen Fabriken vorm. Weiler-ter Meer (D. R. P. Nr. 155083) die in Gegenwart organischer Säuren erhältlichen Diazoverbindungen dieser Säuren auf eine Lösung von Resorcin in überschüssigem Aetzkalkali einwirken. 24 Th. 1-Amido-2-naphtol-4-sulfosäure (100proc.) werden in der zur Lösung nöthigen Menge Natriumacetat und Wasser oder Soda und Wasser kalt gelöst und mit 200 Th. Essigsäure von 30 Proc. angesäuert. Hierbei fällt ein Theil der freien Säure aus. Man kühlt nun auf 10 bis 15° und lässt unter fortwährendem Rühren langsam eine Lösung von so viel Natriumnitrit zufließen, als zur Beendigung der Diazotirung nöthig ist. Die Amidonaphtolsulfosäure geht langsam in Lösung. Sobald alles eingelaufen ist, fügt man Soda bis zur deutlich alkalischen Reaction und lässt alsdann eine Lösung von 11 Th. Resorcin, 16 Th. Natriumhydroxyd und 1000 Th. Wasser zufließen. Nun wird während 24 Stunden kalt geführt, dann langsam auf 80° angewärmt, mit Salzsäure angesäuert und der Farbstoff ausgesalzen, filtrirt, gepresst und getrocknet. Er bildet ein dunkelbraunes Pulver, das sich in Wasser und Alkohol mit bordeauxrother Farbe leicht auflöst. Aus saurer Lösung auf Wolle gefärbt, zeigt er bordeauxrothe Töne, die bei der Nachbehandlung mit Chromsalzen in ein tiefes Violettschwarz, mit Eisensalzen in ein gedecktes Braun von hervorragender Echtheit übergehen. — Es lässt sich die Essigsäure auch durch andere organische Säuren, wie Oxalsäure, Weinsäure, Phtalsäure

Diazoverbindung von	Combinirt mit	Farbe der wässerigen Lösung	Färbung auf Wolle	
			direct	chromirt
1.4-Naphtylamin- sulfosäure	m-Amido- phenol	orange	orange	braun
	o-Amido- p-kresol	orange	orange	braun
1.5-Naphtylamin- sulfosäure	m-Amido- phenol	orange	bräunlich- orange	braun
	o-Amido- p-kresol	orange	orange	braun
1.7-Naphtylamin- sulfosäure	m-Amido- phenol	orange	orange	schwarz- braun
	o-Amido- p-kresol	orange	bräunlich- orange	schwarz- braun
2.6-Naphtylamin- sulfosäure	m-Amido- phenol	orangegelb	gelborange	braun
	o-Amido- p-kresol	orangegelb	gelborange	braun
2.7-Naphtylamin- sulfosäure	m-Amido- phenol	orangegelb	orangegelb	braun
	o-Amido- p-kresol	orangegelb	gelborange	braun
1.3.6-Naphtylamin- disulfosäure	m-Amido- phenol	orangegelb	gelborange	grünlich- braun
	o-Amido- p-kresol	orangegelb	gelborange	grünlich- braun
2.3.6-Naphtylamin- disulfosäure	m-Amido- phenol	gelb	gelborange	gelbbraun
	o-Amido- p-kresol	gelb	gelborange	gelbbraun
2.6.8-Naphtylamin- disulfosäure	m-Amido- phenol	gelb	orangegelb	gelbbraun
	o-Amido- p-kresol	gelb	orangegelb	gelbbraun

u. s. w., ersetzen, während bei Verwendung von Mineralsäuren an Stelle der organischen Säuren eine Diazotirung überhaupt nicht stattfindet. Man kann ferner auch die freie Amidonaphtolsulfosäure in wässriger Suspension ohne anderweitigen Säurezusatz direct mit Natriumnitrit behandeln, wobei nach längerem Rühren gleichfalls eine Lösung der Säure eintritt und ein ähnlicher Farbstoff erhalten werden kann, der jedoch weniger rein ist. In ähnlicher Weise entstehen aus anderen 1-Amido-2-naphtol-mono- bez. -disulfosäuren und Resorcin Farbstoffe ähnlichen Charakters. Man erhält z. B. aus 1.2-Amidonaphtol-6-sulfosäure einen rothen Farbstoff, der in Wasser und Alkohol mit rother Farbe löslich ist. Der Farbstoff zieht aus saurem Bade auf Wolle in rothen

Tönen, die bei der Nachbehandlung mit Chromsalzen in ein braunes Violett, mit Eisensalzen in ein gelbstichiges Braun übergehen. — Aus der 1.2-Amidonaphtol-4.6-disulfosäure (erhältlich durch Reduction der 1-Nitroso-2-naphtol-6-sulfosäure mittels schwefliger Säure) entsteht in gleicher Weise ein leicht löslicher rother Farbstoff, dessen Färbungen auf Wolle bei der Nachbehandlung mit Kaliumbichromat ein tiefes Violett geben.

Zur Darstellung von Azofarbstoffen aus α -Amidoanthrachinonen kuppeln die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 152 661) diazotirte α -Amidoanthrachinone mit Naphtolsulfosäuren. — 22,3 Th. α -Amidoanthrachinon werden in möglichst fein vertheilter Form in 300 Th. Wasser suspendirt und unter guter Kühlung mittels 7 Th. Nitrit und 40 Th. Salzsäure von 20° Bé. diazotirt. Die so erhaltene Diazoverbindung lässt man unter gutem Umrühren langsam in eine mit überschüssiger Soda versetzte Lösung von 32 Th. 2.6.8-Naphtoldisulfosäure einfließen. Nach etwa 12stündigem Rühren wird kurze Zeit auf etwa 70° erwärmt und der gebildete Farbstoff ausgesalzen. Derselbe liefert auf Wolle in saurem Bade gelbstichig rothe Töne. Der Thonerde-Barytlack zeigt eine lebhaft rothe Nüance von sehr grosser Lichtechtheit. — 24 Th. 1.8-Diamidoanthrachinon werden mit 14 Th. Nitrit und 80 Th. Salzsäure von 20° Bé. diazotirt. Die so gebildete Tetrazoverbindung lässt man unter gutem Umrühren in eine mit überschüssiger Soda versetzte Lösung von 48 Th. 2.8-Naphtolmonosulfosäure einfließen. Die weitere Behandlung und Isolirung des gebildeten Tetrazofarbstoffes erfolgt in der oben angegebenen Weise. Der Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade blautichig roth. Der Thonerde-Barytlack zeigt eine sehr blautichige und lichtechte Nüance. — In analoger Weise verfährt man bei Verwendung anderer α -Amidoanthrachinone bez. anderer Naphtolsulfosäuren. — In folgender Tabelle sind die Nüancen einer Reihe der Farbstoffe angeführt.

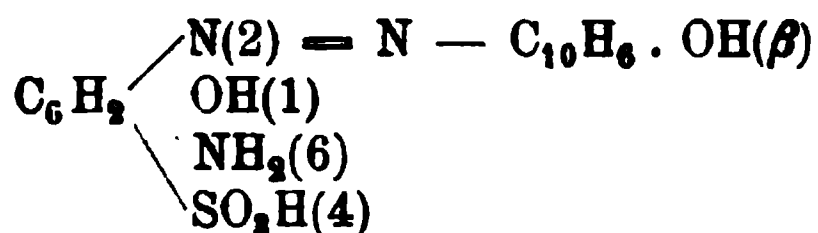
Farbstoff aus:		Färbt Wolle	Thonerde-Barytlack
α -Amidoanthrachinon +	1-Naphtol-4-sulfosäure . . .	blautichig roth	blautichig roth
	1-Naphtol-3.6-disulfosäure . .	gelbstichig roth	blauroth
	1-Naphtol-3.8-disulfosäure . .	blautichig roth	blauroth
	2-Naphtol-6.8-disulfosäure . .	gelbstichig roth	roth
	2-Naphtol-3.6-disulfosäure . .	blautichig roth	blautichig roth
	2-Naphtol-3.6.8-trisulfosäure	roth	roth
1.5-Diamidoanthrachinon +	1-Naphtol-4-sulfosäure . . .	blauroth	blauroth
	2-Naphtol-3.6-disulfosäure . .	blauroth	blauroth
	2-Naphtol-5.7-disulfosäure . .	blautichig roth	blauroth
	2-Naphtol-3.6.8-trisulfosäure	bordeauxroth	bordeauxroth
1.8-Diamidoanthrachinon +	1-Naphtol-3.8-disulfosäure . .	braunroth	braunroth
	2-Naphtol-8-sulfosäure . . .	blautichig roth	blauroth
	2-Naphtol-3.6.8-trisulfosäure	roth	roth

Zur Darstellung von schwarzen, Baumwolle direct färbenden Trisazofarbstoffen vereinigen dieselben Farbfabriken (D. R. P. Nr. 151 204) die Tetrazoverbindungen, die sich von den Kuppelungsproducten aus 1 Mol. eines p-Diamins und 1 Mol. 2.8.6-Amidonaphtolsulfosäure ableiten, mit 2 Mol. Monoacetyltriambenzol ($\text{NH} \cdot \text{COCH}_3 : \text{NH}_2 : \text{NH}_2 = 1 : 2 : 4$) oder in beliebiger Reihenfolge mit 1 Mol. dieser Base und 1 Mol. einer anderen kuppelungsfähigen, nicht sulfirten Base. Die so erhältlichen Farbstoffe besitzen vor den analog zusammengesetzten, mit m-Phenylendiamin oder m-Toluylendiamin hergestellten Producten den Vorzug einer erheblich grösseren Ausgiebigkeit. Sie sind ausserdem wesentlich leichter löslich. In vielen Fällen, wo die mit den gebräuchlichen m-Diaminen hergestellten Combinationen ihrer Schwerlöslichkeit wegen technisch nicht verwendbar sind, stellen die entsprechenden, aus der neuen Base hergestellten Farbstoffe werthvolle, vorzüglich ziehende Producte dar. Die neuen Farbstoffe egalisieren ausserdem leichter und neigen in tiefen Färbungen weniger zum Bronziren. Die Affinität der Farbstoffe zur Baumwollfaser ist durch die Einführung des Acetyltriamins in das Farbstoffmolecul derart gesteigert, dass bei einzelnen die Farbbäder vollständig ausgezogen werden. — 15 k Acetyl-p-phenylendiamin werden diazotirt und in sodaalkalischer Lösung mit 24 k γ -Amidonaphtolsulfosäure vereinigt. Die Acetylgruppe wird aus dem entstandenen Farbstoff in üblicher Weise abgespalten, die Lösung des gebildeten Products mit Eis und der erforderlichen Menge Salzsäure versetzt und durch allmähliche Zugabe einer Lösung von 14 k Natriumnitrit in die Tetrazoverbindung übergeführt, die dabei zum grössten Theile in Lösung geht. Die so erhaltene Flüssigkeit wird alsdann unter Zugabe der genügenden Menge Natriumacetat mit einer Lösung von 33 k o-Acetylamido-m-phenylendiamin versetzt. Es tritt sofort Kuppelung ein. Sodann wird Sodalösung im Ueberschuss zugegeben und der gebildete Farbstoff mit Kochsalz ausgesalzen, gepresst und getrocknet. Er färbt ungebeizte Baumwolle in schwarzen Tönen an. — Die so hergestellte Tetrazoverbindung aus p-Amidobenzolazo- γ -amidonaphtolsulfosäure wird unter Zugabe der erforderlichen Menge Natriumacetat mit einer wässerigen Lösung von 16,5 k o-Acetylamido-m-phenylendiamin versetzt. Sobald die Bildung des Zwischenproductes beendet ist, wird dasselbe zu einer mit überschüssiger Soda versetzten Lösung von 12,2 k m-Toluylendiamin zugegeben. Nach kurzer Zeit ist die Farbstoffbildung vollendet. Es wird ausgesalzen, abfiltrirt, gepresst und getrocknet. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle tiefschwarz. — 19,9 k Diamidodiphenylamin werden in üblicher Weise in eine Tetrazoverbindung übergeführt und zu einer mit überschüssiger Soda versetzten Lösung von 23,9 k γ -Amidonaphtolsulfosäure unter Rühren zufließen gelassen. Sobald die Bildung des Zwischenproductes zu Ende geführt ist, wird mit der erforderlichen Menge Salzsäure versetzt und allmählich 7 k Natriumnitrit zugegeben. Nach beendeter Diazotirung wird eine wässerige Lösung von 16,5 k

o-Acetylamido-m-phenylendiamin und alsdann Natriumacetat im Ueberschuss unter Rühren zugesetzt. Sobald die Kuppelung dieser Base beendet ist, wird dann noch weiter eine Lösung von 10,8 k m-Phenylendiamin zugefügt und bis zur Vollendung der Farbstoffbildung weiter gerührt. Es wird sodann sodaalkalisch gemacht und der fertige Farbstoff ausgesalzen, gepresst und getrocknet. Derselbe liefert auf ungebeizte Baumwolle tiefschwarze Nüancen. — In nachstehender Tabelle sind die Nüancen einer Anzahl der so erhältlichen Farbstoffe zusammengestellt:

Farbstoff aus :	färbt Baumwolle
Acetyl-p-phenylendiamin + 1 Mol. γ-Amidonaphtolsulfosäure — entacetylirt +	
2 Mol. o-Acetylamido-m-phenylendiamin	schwarz
{ 1 Mol. o-Acetylamido-m-phenylendiamin	tiefschwarz
{ 1 Mol. m-Phenylendiamin	
{ 1 Mol. o-Acetylamido-m-phenylendiamin	tiefschwarz
{ 1 Mol. m-Toluyldiamin	
{ 1 Mol. o-Acetylamido-m-phenylendiamin	tiefschwarz
{ 1 Mol. 2.4-Diamidoanisol	
Diamidodiphenylamin + 1 Mol. γ-Amidonaphtolsulfosäure +	
2 Mol. o-Acetylamido-m-phenylendiamin	schwarz
{ 1 Mol. o-Acetylamido-m-phenylendiamin	tiefschwarz
{ 1 Mol. m-Phenylendiamin	
{ 1 Mol. o-Acetylamido-m-phenylendiamin	tiefschwarz
{ 1 Mol. m-Toluyldiamin	
{ 1 Mol. o-Acetylamido-m-phenylendiamin	tiefschwarz
{ 1 Mol. 2.4-Diamidoanisol	
{ 1 Mol. o-Acetylamido-m-phenylendiamin	schwarz
{ 1 Mol. α -Naphtylamin	
Benzidin + 1 Mol. γ-Amidonaphtolsulfosäure +	
{ 1 Mol. o-Acetylamido-m-phenylendiamin	violettschwarz
{ 1 Mol. m-Toluyldiamin	
{ 1 Mol. o-Acetylamido-m-phenylendiamin	violettschwarz
{ 1 Mol. 2.4-Diamidoanisol	
{ 1 Mol. o-Acetylamido-m-phenylendiamin	violettschwarz
{ 1 Mol. α -Naphtylamin	

Disazofarbstoff für Wolle. Die Farbwerte vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 148 213) diazotiren in dem Verfahren des Hauptpat. 147 880 (J. 1903, 195) an Stelle der o-o-Diamidophenolsulfosäure hier den Amidomonoazofarbstoff



(erhalten aus diazotirter o-Nitro-o-amidophenol-p-sulfosäure und β -Naphthol und darauf folgende Reduction) und vereinigen mit 1 Mol. β -Naphthol. 42,7 k des Monoazofarbstoffes aus o-Nitro-o-amidophenol-p-sulfosäure und β -Naphthol werden in Wasser gelöst und zu der heissen Lösung 150 k Schwefelnatrium zugesetzt. Man kocht etwa 1 Stunde, bis die Farbe der Lösung eine braunrothe geworden ist, und salzt aus. Bei Verwendung einer geringeren Menge von Schwefelnatrium ist ein längeres Erhitzen erforderlich, während die Dauer desselben bei Anwendung einer grösseren Menge bedeutend sinkt. Der ausgesalzene Farbstoff wird in Wasser gelöst, die eiskalte Lösung mit 40 k roher Salzsäure von etwa 27 Proc. H.Cl-Gehalt versetzt und allmählich eine Lösung von 6,9 k Nitrit zugegeben. Nach beendeter Diazotirung erhält man eine weinrothe Lösung, aus welcher sich bei längerem Stehen die Diazoverbindung zum Theil abscheidet. Diese Diazolösung lässt man einlaufen in eine Lösung von 25 k Soda und 16,9 k β -Naphtholnatrium und rührt etwa 12 Stunden. Hierauf erwärmt man und salzt aus. Der Farbstoff bildet trocken ein dunkles bronzirendes Pulver und erweist sich durch sein Verhalten als identisch mit dem aus o-o-Diamidophenol-p-sulfosäure und 2 Mol. β -Naphthol erhaltenen Disazofarbstoff.

Zur Darstellung von gemischten Disazofarbstoffen für Wolle aus o-o-Diamidophenol-p-sulfosäure tetrazotiren dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 148 212) diese Säure und vereinigen sie mit zwei verschiedenen Componenten. 20 k o-o-Diamidophenol-p-sulfosäure, dargestellt durch Reduction von o-o-Dinitrophenol-p-sulfosäure, werden mit 14 k Nitrit und 50 k Salzsäure in die Tetrazoverbindung übergeführt, die Mineralsäure durch etwa 68 k essigsaures Natron abgestumpft und eine Lösung von 16,7 k β -Naphtholnatrium hinzugesetzt. Nach etwa 24 Stunden lässt man die Masse einlaufen in eine Lösung von 24,5 k α -naphtholsulfosaurem Natron (1.4) und 45 k Soda. Nach etwa 36stündigem Rühren erwärmt man auf 70 bis 80°, lässt erkalten und filtrirt. Der Farbstoff stellt in trockenem Zustande ein bronzirendes schwarzes Pulver dar, welches sich in Wasser mit blauer Farbe löst. Der Farbstoff färbt Wolle rothbraun; bei Nachbehandlung mit Bichromat erhält man ein sehr echtes Schwarz. — 20 k o-o-Diamidophenol-p-sulfosäure werden mit 50 k Salzsäure und 14 k Nitrit tetrazotirt, die Mineralsäure mit etwa 68 k essigsaurem Natron abgestumpft und eine Lösung von 16,7 k β -Naphtholnatrium zugegeben. Nach etwa 24 Stunden gibt man 50 k Soda hinzu und darauf eine Lösung von 16,5 k Dioxynaphtalin (2.7) in 12 k Natronlauge. Nach etwa 36 Stunden erwärmt man auf 70 bis 80°, lässt erkalten und filtrirt. Der Farbstoff löst sich in Wasser mit blauer Farbe; er färbt Wolle in saurem Bade rothbraun, mit Bichromat entwickelt schwarz. — Andere nach gleichem Verfahren hergestellte Farbstoffe sind in der nachfolgenden Tabelle angegeben:

Combinirt mit β -Naphtol und		Aussehen des trockenen Pulvers	Lösung in Wasser	Saure Färbung	$K_2Cr_2O_7$ Behand- lung
o-o-Diamidophenol-p-sulfosäure (tetraz.)	α -Naphtol	blau- schwarz	blau	braunroth	schwarz
	2.7-Dioxynaphtalin	desgl.	grünstich. blau	rothbraun	desgl.
	1.4-Naphtolsulfosäure NW	bronz. schwarz	desgl.	desgl.	desgl.
	β -Naphtolsulfosäure 2.6	schwarz	blau	tiefbraun	blau- schwarz
	Naphtionsäure	grau- schwarz	desgl.	dunkel- braun	schwarz
	2.6-Naphtylaminsulfosäure	blau- schwarz	blau	rothraun	desgl.
	1.7-Naphtolsulfosäure	desgl.	desgl.	dunkel- braun	desgl.
	Amidonaphtolsulfosäure G (2.8.6)	bronz. schwarz	desgl.	tiefbraun	desgl.
	1.8.4-Dioxynaphtalinsulfo- säure 8	schwarz	desgl.	braunroth	violett- schwarz
	Pyrazolon	grau- schwarz	graublau	braun	schwarz- braun
	Resorcin	bronz. schwarz	blaustich. roth	desgl.	violett- schwarz

Man gewinnt dieselben Farbstoffe, wenn man o-Nitro-o-amidophenol-p-sulfosäure diazotirt, mit der einen Componente vereinigt, den entstandenen Nitro-monoazofarbstoff reducirt und diesen nach erfolgter Diazotirung mit der zweiten Componente umsetzt. 45 k des neutralen Natronsalzes des aus diazotirter o-Nitroamidophenol-p-sulfosäure und β -Naphtol hergestellten Azofarbstoffes werden in heissem Wasser gelöst und etwa 200 k Schwefelnatrium zugesetzt. Nach etwa $\frac{1}{2}$ stündigem Erwärmen, wenn die Lösung eine braunrothe Farbe angenommen hat, salzt man aus und filtrirt ab. — 45 k des so gewonnenen Farbstoffes werden in Wasser gelöst und nach dem Filtriren und Abkühlen mit 40 k Salzsäure als ganz feines Pulver ausgefällt. Hierauf lässt man allmählich eine Lösung von 6,9 k Natriumnitrit hinzulaufen. Die Masse geht anfangs mit weinrother Farbe in Lösung, und bald fallen feine Nadelchen aus. Ist die Diazotirung beendet, so lässt man z. B. einlaufen in eine Lösung von 25,5 k 2.6-naphtolsulfosaurem Natron und 30 k Soda. Nach etwa 12stündigem Rühren erwärmt man und salzt aus. Der Farbstoff färbt Wolle rothbraun, welche Nüance beim Nachbehandeln mit Bichromat in violettschwarz übergeht. — In gleicher Weise verfährt man unter Anwendung anderer Bestandtheile an Stelle der 2.6-Naphtolsulfosäure. Die entstehenden Farbstoffe sind identisch mit denjenigen, die

man aus der o-o-Diamidophenolsulfosäure durch Vereinigung derselben erhält.

Zur Darstellung von gelben bis orangegelben Säureazofarbstoffen verwandeln die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 150 469) die Benzolazophenylanthranilsäure (Benzolazodiphenylamin-o-carbonsäure) bez. deren nächsthöhere Homologe durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure in Sulfosäuren. 1 Th. Benzolazophenylanthranilsäure (Benzolazodiphenylamin-o-carbonsäure) wird mit 5 bis 6 Th. Oleum von etwa 20 Proc. etwa 2 Stunden auf 90 bis 95° erhitzt. Nach dem Erkalten lässt man die Sulfurierungsmasse in 100 Th. Eiswasser einfließen, wodurch man eine klare, gelbe Lösung erhält. Diese Lösung wird mit Aetzkalk neutralisirt, wobei sie sich nach Eintritt der alkalischen Reaction tiefroth färbt. Man filtrirt nun vom Gips ab und leitet in das Filtrat Kohlensäure ein, wodurch eine Gemenge von Calciumcarbonat und einem schwerlöslichen Calciumsalz der Farbstoffsäure ausfällt. Diesem Gemenge entzieht man das Calciumsalz der Farbstoffsulfosäure mit heissem Wasser und verarbeitet diese Lösung in bekannter Weise auf das Natronsalz. — Die Farbstoffsulfosäure sowie ihre Alkalisalze sind in Wasser leicht mit gelber Farbe löslich; die sauren Lösungen färben Wolle licht- und walk-echt gelb. — Analog ist das Verhalten der Toluolazotolylanthranilsäuren gegenüber concentrirter bez. rauchender Schwefelsäure. Die o-Toluolazo-o-tolylanthranilsäure (o-Toluolazo-o-tolylphenylamin-o-carbonsäure) liefert mit 20proc. Oleum bei 95 bis 100° eine Sulfosäure, welche Wolle im sauren Bade grünstichig gelb färbt; dagegen färbt die auf gleiche Weise erhältliche Sulfosäure der p-Toluolazo-p-tolylanthranilsäure (p-Toluolazo-p-tolylphenylamin-o-carbonsäure) Wolle im sauren Bade orangegelb.

Zur Darstellung brauner beizenziehender Monoazofarbstoffe vereinigen dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 152 484) Halogen-, Nitro- und Sulfoderivate der Diazobenzol-o-carbonsäure mit kuppelungsfähigen m-Diaminen. 217 g Anilin-5-sulfo-2-carbonsäure werden unter Zusatz von 40 g Aetznatron in etwa 3 l Wasser gelöst, 260 g Salzsäure von 20° B., mit Wasser verdünnt, zugesetzt und in der Kälte durch Zusatz von 69 g Natriumnitrit diazotirt. Diese Diazolösung lässt man in eine mit 125 g Salzsäure 20° B. versetzte kalte wässrige Lösung von 110 g m-Phenylendiamin einfließen. Die Farbstoffbildung beginnt sofort und ist nach mehrstündigem Rühren beendet. Der Farbstoff fällt bei der Bildung krystallinisch als freie Farbsäure aus und kann durch Natriumacetat oder Alkali in leicht lösliche Salze übergeführt werden, die durch Kochsalz fällbar sind. Der Farbstoff färbt Wolle direct bräunlich orange; durch Chromirung entsteht ein gelbstichiges Dunkelbraun von vortrefflichen Echtheitseigenschaften. — In vorstehendem Beispiel können an Stelle der Anilin-5-sulfo-2-carbonsäure isomere Sulfosäuren, Nitro- und Halogenderivate treten, z. B. o-Amido-m-sulfobenzoësäure, nicht aber die Anthranilsäure selbst. Das

m-Phenylendiamin kann durch andere kuppelungsfähige m-Diamine, z. B. m-Toluyldiamin 2.4 oder 2.6, Chlor- oder Nitro-m-phenylendiamin oder m-Phenylendiaminsulfosäure ersetzt werden; nur müssen die Diazotir- und Kuppelungsbedingungen der Natur der betreffenden Substanzen angepasst werden.

Zur Darstellung der Monodiazoverbindungen sulfurirter m-Diamine bringen dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 152879) die Diamidosulfosäuren mit der für die einseitige Diazotirung gerade nothwendigen Menge freier salpeteriger Säure zusammen, indem sie entweder die neutrale oder alkalische Lösung der Diamidosäure und Nitrit zur Mineralsäure laufen lassen, oder die Mineralsäure schnell zu der Lösung von Diamidosäure und Nitrit zugeben oder die Lösung von Diamidosäure und Mineralsäure schnell mit der Nitritlösung mischen. — 20,2 k Toluyldiaminsulfosäure (2.6.4) werden mit 5,5 k Soda gelöst und 6,9 k Natriumnitrit zugesetzt. Die Lösung kühlt man auf 0 bis 5° und lässt sie einlaufen unter die Oberfläche einer auf 0° abgekühlten Mischung von 50 k Salzsäure von 20° Bé. und 2 hl Wasser. Die anfangs hellgelbe Lösung wird allmählich dunkler und die entstehende Amidodiazoverbindung scheidet sich zum Theil in braungelben Kryställchen aus. — 26,8 k m-Phenylendiamindisulfosäure (Pat. 78834) werden mit 11 k Soda gelöst und 6,9 k Nitrit hinzugegeben. Die dann auf 0 bis 5° gekühlte Lösung lässt man allmählich einlaufen unter die Oberfläche einer auf 0 bis 5° gekühlten Lösung von 60 k Salzsäure 20° Bé. in 3 hl Wasser. Man hält die Temperatur während des Einlaufens auf 0 bis 5°. Es entsteht eine hellgelbbraune Lösung der Amidodiazoverbindung. — 18,8 k m-Phenylendiaminsulfosäure (1.2.4) werden in Wasser gelöst, 40 k Salzsäure zugegeben und die Lösung auf 5° gekühlt. Man lässt diese Lösung schnell zu einer auf 5° gekühlten Lösung von 6,9 k Nitrit zulaufen. Es entsteht eine gelbe Lösung der Amidodiazoverbindung.

Zur Darstellung beizenziehender o-Oxyazofarbstoffe lassen die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 153297) die Diazoverbindung des Nitrochloramidophenols in alkalischer Lösung auf α - oder β -Naphtolmono- und disulfosäuren (mit Ausnahme der β -Naphtoldisulfosäure R) einwirken. Es werden z. B. 188,5 Th. 6-Nitro-4-chlor-2-amidophenol in 7000 Th. Wasser unter Zusatz von 44 Th. Natronhydrat gelöst, 69 Th. Natriumnitrit hinzugefügt und die auf etwa 10° gebrachte braune Lösung in 3000 Th. verdünnte Salzsäure von etwa 10°, welche 110 Th. Chlorwasserstoff enthält, einfließen gelassen. Es bildet sich das gelb gefärbte Nitrochlordiazophenol, welches meist zum Theil ausfällt. Die Diazoverbindung wird nun in eine Lösung von 246 Th. β -Naphtolsulfosäure-2.7 (Na-Salz) und 300 Th. Soda in etwa 5000 Th. Wasser von 15° einfließen gelassen. Nach mehrstündigem Rühren erwärmt man langsam auf 40°, bis die Farbstoffbildung beendet ist und fällt einen kleinen noch gelösten Theil des fast völlig abgeschiedenen Farbstoffes durch Kochsalz aus. Auf Wolle in saurem Bade

zieht der Farbstoff mit stumpf röthlichviolettem Tone, der durch Behandlung mit Kupfersalzen in blautichiges Roth und durch Chromirung in Violettschwarz übergeht. — Die Darstellung der analogen Farbstoffe aus anderen Naphtolsulfosäuren geschieht in gleicher Weise; die Eigenschaften sind ähnliche. Die Nüance der Chromlacke schwankt zwischen Violettschwarz und Blauschwarz. Der Farbstoff aus α -Naphtolsulfosäure NW liefert z. B. einen blautichigeren Chrom- und Kupferlack als der oben beschriebene Farbstoff. Die Löslichkeitsverhältnisse ändern sich je nach der Natur des Kuppelungscomponenten und der Zahl der Sulfogruppen in letzteren.

Zur Darstellung von Azofarbstoffen, welche einen Pseudoazimidobenzolrest enthalten, unterwerfen Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 148 011) primäre Disazofarbstoffe aus 1.8-Amidonaphtolsulfosäuren, welche in dem NH_2 -haltigen Kern der Amidonaphtolsulfosäuren den Rest des o-Nitranilins oder von dessen Derivaten enthalten, der Reduction in alkalischer Lösung in der Kälte oder bei mässiger Temperatur. — Der durch Einwirkung von o-Nitrodiazobenzol (aus 13,8 k o-Nitranilin) in saurer Lösung auf 34,1 k 1.8-Amido-4.6-disulfosäure (K) und darauffolgende Kuppelung mit Diazobenzol (aus 9,3 k Anilin) dargestellte Diazofarbstoff wird nach dem Aussalzen, Filtriren und Pressen mit 20 hl Wasser angerührt und mit 115 l einer Schwefelnatriumlösung versetzt, welche in 10 hl 255 k krystallisirtes Schwefelnatrium und 32 k Schwefel enthält. Die Flüssigkeit färbt sich allmählich rein roth; wenn keine Aenderung der Färbung mehr eintritt, wird ausgesalzen, filtrirt und getrocknet. — Zu dem gleichen Resultat gelangt man, wenn der genannte Disazofarbstoff direct nach beendigter Kuppelung ohne vorherige Abscheidung mit der angegebenen Menge Schwefelnatrium in der Kuppelungsflüssigkeit selbst reducirt wird. Der Farbstoff löst sich in Wasser mit rother Farbe; auf Wolle erzeugt derselbe eine rein rothe Nüance. — Ersetzt man die angegebene Menge Amidonaphtolsulfosäure K durch die gleiche Menge Amidonaphtolsulfosäure H, so wird ebenfalls ein rother Farbstoff erhalten, welcher in seinen Färbeeigenschaften sowie in seinen Reactionen dem K-Säurefarbstoff sehr ähnlich ist. — Oder der aus o-Nitrodiazobenzol (entspr. 13,8 k o-Nitranilin), 34,1 k K-Säure in saurer Lösung und darauffolgende Einwirkung von p-Nitrodiazobenzol (entspr. 13,8 k p-Nitranilin) erhältliche Farbstoff wird, nachdem die Schlusskuppelung beendet ist, allmählich bei gewöhnlicher Temperatur mit Schwefelnatriumlösung (200 k krystallisirtes Schwefelnatrium in 10 hl) versetzt und gerührt, bis die Lösung reinviolett geworden ist. Erforderlich sind etwa 3 hl Schwefelnatriumlösung. Wenn weiterer Schwefelnatriumzusatz keine Aenderung der Nüance mehr bewirkt, wird der leicht lösliche Farbstoff durch Ansäuern mit Essigsäure oder verdünnter Mineralsäure und Aussalzen abgeschieden und wie üblich weiter verarbeitet. — Neben der Umwandlung der o-Nitroazogruppe tritt gleichzeitig Reduction des p-Nitranilinrestes zum p-Phenylendiaminrest ein. — Der Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade rein blauviolett. — Durch

Ersatz der K-Säure durch die gleiche Menge H-Säure wird ebenfalls ein violetter Farbstoff erhalten, der sich von dem K-Säurefarbstoff in der Hauptsache durch einen etwas blauerem Ton unterscheidet, in seinem Färbeverhalten und seinen Reactionen hingegen dem K-Säurefarbstoff sehr ähnlich ist. — Man reducirt den aus o-Nitrodiazobenzolsulfosäure aus 24,0 k o-nitranilinsulfosaurem Natrium, 34,1 k K-Säure in saurer Lösung und darauffolgende Einwirkung von p-Nitrodiazobenzol (aus 13,8 k p-Nitranilin) in saurer oder alkalischer Lösung gewonnenen Farbstoff in der Kuppelungsflüssigkeit mit etwa 3 hl Schwefelnatriumlösung, wie oben angegeben. Wenn die violette Farbe der Lösung bei einem weiteren Zusatz von Schwefelnatriumlösung sich nicht mehr ändert, wird angesäuert und ausgesalzen. Der neue Farbstoff, welcher einerseits den Azimidosulfosäurerest, andererseits den Phenylendiaminrest enthält, zieht auf Wolle mit violetterm Ton. — Der aus o-Nitrodiazobenzol (entspr. 13,8 k o-Nitranilin), 34,1 k K-Säure in saurer Lösung und darauffolgende Einwirkung von diazotirter Pikraminsäure (entspr. 22,1 k pikraminsaurem Natron) hergestellte Farbstoff wird mit 3 hl 20proc. Schwefelnatriumlösung kalt reducirt. Wenn die Lösung rein violett geworden ist und sich bei weiterem Schwefelnatriumzusatz nicht mehr ändert, wird ausgesalzen und in der üblichen Weise weiter verarbeitet. Der Farbstoff erzeugt auf Wolle in saurem Bade schwärzlichblaue Töne, durch Nachbehandlung mit Bichromat schlägt die Färbung in grün um. Der isomere H-Säurefarbstoff, welcher beim Ersatz der angegebenen Menge K-Säure durch die gleiche Menge H-Säure erhalten wird, gibt dieselben Reactionen wie der K-Säurefarbstoff. Auch die Nüance der Färbungen und das Verhalten gegen Bichromat auf der Faser ist bei den beiden Farbstoffen sehr ähnlich. — An Stelle der primären Disazofarbstoffe aus der Amidonaphtoldisulfosäure K können mit gleichem Erfolg diejenigen aus der Amidonaphtoldisulfosäure H, B bez. die aus der Amidonaphtolsulfosäure S verwendet werden.

Zur Darstellung von Baumwolle direct färbenden Polyazofarbstoffen vereinigen Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 148542) die aus diazotirter Triamidobenzolazobenzolsulfosäure bez. deren Homologen durch Kuppeln mit γ -Amidonaphtolsulfosäure erhältlichen Disazofarbstoffe nach dem Tetrazotiren mit 2 Mol. m-Toluylendiamin. 15,8 k Acet-p-phenylendiamin werden mit 32 k Salzsäure und 7,3 k Nitrit diazotirt. In die so erhaltene Diazolösung lässt man eine neutrale Lösung von 23,6 k des Natriumsalzes der Toluylendiaminsulfosäure (1.2.6.4) einlaufen und lässt bis zur Beendigung der Kuppelung rühren. Man führt nun durch Alkalizusatz das so gebildete Zwischenproduct in das Natronsalz über und setzt darüber hinaus so viel festes Aetznatron hinzu, als 5 Proc. der Flüssigkeitsmenge entspricht. Hierauf kocht man einige Zeit, wodurch die Verseifung leicht bewerkstelligt wird, fällt die Triamidobenzolazotoluolsulfosäure durch Abkühlen und Salzsäurezusatz aus, filtrirt und presst sie ab. Die Presskuchen werden unter Zusatz der nöthigen Menge Soda gelöst, gekühlt,

mit 6,9 k Nitrit versetzt und in 60 k mit Eis und Wasser verdünnter Salzsäure einlaufen gelassen. Die so erhaltene Diazoflüssigkeit fügt man unter Rühren zu einer Lösung von 26,1 k des Natriumsalzes der Amidonaphtolsulfosäure G, welcher noch 60 k Soda zugesetzt werden, und lässt mehrere Stunden rühren. Man versetzt nun mit 12,2 k Nitrit, lässt in 120 k mit Eis und Wasser verdünnter Salzsäure einlaufen und unter erneutem Zusatz von Nitrit so lange rühren, bis die Diazotirung beendet ist. Hierauf fügt man eine mit Eis gekühlte Lösung von 25 k 1.2.6-m-Toluyldiamin hinzu, lässt einige Zeit rühren, neutralisirt durch allmählichen Zusatz von Sodalösung, lässt abermals mehrere Stunden rühren, macht mit Soda alkalisch, wärmt an, salzt aus, filtrirt, presst und trocknet. Der erhaltene Farbstoff färbt im alkalischen Salzbad auf Baumwolle ein intensives violettstichiges Schwarz; er ist in Wasser mit violett-schwarzer Farbe löslich.

Herstellung primärer Disazofarbstoffe. Nach Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 150 124) ist die Eigenschaft der Farbstoffe nach Pat. 110 711 (J. 1900, 246) bedingt durch die Einführung des Pikraminsäurerestes in das Farbstoffmolecül. Im gen. Pat. ist bereits gezeigt, dass die Pikraminsäure auch durch Nitroamidophenolsulfosäuren ersetzt werden kann. Es wurde nun gefunden, dass man eine ganz besonders werthvolle Reihe von Farbstoffen erhält, wenn man statt der genannten Amidophenolderivate diazotirte Nitroamidosalicylsäure anwendet. Die so erhaltenen Farbstoffe übertreffen an Walkechtheit selbst die mit Hilfe der diazotirten Pikraminsäure dargestellten erheblich, auch wird mitgewalkte Baumwolle nicht angefärbt. Dazu kommt noch, dass sie eine reinere und in der Färberei mehr geschätzte blaue Nüance zeigen. 4,45 k Anilin werden in etwa 1 hl Eiswasser mit 14,5 k concentrirter Salzsäure gelöst und hierauf mit 10,5 k einer Nitritlösung diazotirt, die 30,97 Proc. NaNO_2 enthält. Zu dieser Diazobenzollösung lässt man 62,5 l einer Amidonaphtoldisulfosäure K-Lösung einlaufen, welche im Liter 249,61 g combinirbarer Substanz enthält, verdünnt alsdann die Reaktionsmasse auf etwa 350 l und lässt etwa 12 bis 20 Stunden rühren, worauf man durch Zusatz von 16,5 k Soda den abgeschiedenen Farbstoff in Lösung bringt. Nachdem alles gelöst ist, lässt man bei etwa 5° die Diazonitroamidosalicylsäure zulaufen, die einer Lösung von 10,5 k Nitrit von 30,97 Proc. NaNO_2 entspricht, worauf man dann nach etwa 12 Stunden den Farbstoff am besten kalt aussalzt. Er erzeugt auf Wolle nachchromirt eine blaue Nüance.

Herstellung primärer Disazofarbstoffe. Nach Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 153 299) entsteht, wenn die Di-o-chlorbenzolsulfosäure in schwefelsaurer Lösung nitrit, die erhaltene Nitroverbindung reducirt wird, eine Dichloranilinsulfosäure, die sich in Form ihrer Diazoverbindung als ein sehr werthvoller Bestandtheil zur Darstellung von primären Disazofarbstoffen erwiesen hat. Genauer sind bisher die aus den Amidonaphtoldisulfosäuren K und H dargestellten studirt. Diese Farbstoffe besitzen eine sehr gute Lichtechtheit und färben Baum-

wolle gar nicht an. Diese letztere Eigenschaft macht die Farbstoffe sehr geeignet zum Färben von Wollgeweben mit Baumwolleffekten, die hierbei ganz weiss bleiben. — 26,4 k dichloranilinsulfosaures Natron 100proc. werden in Wasser gelöst und mit 30 k concentrirter Salzsäure und 7 k Natriumnitrit diazotirt. Zu der so erhaltenen Diazolösung gibt man eine Lösung von 34,1 k K-Säure 100proc. und 2,7 k Soda. Nach einigem Rühren ist die Kuppelung beendet. Nun werden 50 k Soda eingetragen und zu der alkalischen Lösung eine aus 9,5 k Anilin, 30 k concentrirter Salzsäure und 7 k Natriumnitrit in üblicher Weise bereitete Diazobenzollösung zufließen gelassen. Die Kuppelung vollzieht sich unter Rühren augenblicklich. Der gebildete Farbstoff wird ausgesalzen, filtrirt, gepresst und getrocknet. — Der Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade schwarz; durch eine Nachbehandlung mit Bichromat oder Fluorchrom wird die Echtheit der Färbungen bedeutend erhöht. Die Kuppelung mit der zweiten Diazoverbindung kann auch in saurer Lösung erfolgen. — 26,4 k dichloranilinsulfosaures Natron 100proc. werden in wässriger Lösung mit 30 k concentrirter Salzsäure und 7 k Natriumnitrit diazotirt. Zu dieser Diazolösung gibt man eine Lösung von 34,1 k H-Säure 100proc. und 5,5 k Soda. Die Kuppelung vollzieht sich rasch. Nun wird unter weiterem Rühren 50 k Soda eingetragen und eine aus 9,5 k Anilin, 30 k concentrirter Salzsäure und 7 k Natriumnitrit in üblicher Weise hergestellte Diazobenzollösung unter anfänglicher Kühlung zugesetzt. Der Farbstoff wird ausgesalzen, filtrirt, gepresst und getrocknet. — Der Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade schwarz, durch eine Nachbehandlung mit Bichromat oder Fluorchrom wird die Echtheit der Färbungen bedeutend erhöht.

Darstellung substantiver Disazofarbstoffe. Nach K. Oehler (D. R. P. Nr. 152 483) erhält man Farbstoffe von hervorragenden Echtheitseigenschaften, wenn man in dem Verfahren des Pat. 127 140 (J. 1901, 231) die Acetyl-2.5.7-amidonaphtolsulfosäure durch die Benzoyl-2.5.7-amidonaphtolsulfosäure ersetzt. Diese Farbstoffe übertreffen diejenigen des Pat. 127 140 durch die Klarheit ihrer Nuance, die zugleich nach der dunklen Seite des Spectrums verschoben wird, so dass man bedeutend blaustichigere Töne erhält, welche in Folge dessen noch grösseren technischen Werth besitzen. 10,6 Th. Tolidin werden in 28,5 Th. Salzsäure von 20° Bé. und 300 Th. Wasser gelöst und bei 5° mit einer Lösung von 7 Th. Natriumnitrit in 50 Th. Wasser tetrazotirt. Die Tetrazolösung wird in eine eiskalte Lösung von 7,8 Th. o-Kresotinsäure und 24 Th. Soda in 400 Th. Wasser einlaufen gelassen. Nach Bildung des Zwischenproductes fügt man eine Lösung von 18 Th. Benzoyl-2.5.7-amidonaphtolsulfosäure zu und lässt zur Vollendung der Kuppelung 24 Stunden stehen; hierauf erwärmt man langsam auf 80 bis 90°, fällt mit Salz, presst und trocknet. — Der Farbstoff färbt Baumwolle ohne Beizen bläulich-bordeauxroth.

Zur Darstellung von substantiven Disazofarbstoffen kuppelt K. Oehler (D. R. P. Nr. 152 679) 1 Mol. eines

tetrazotirten Paradiamins mit 2 Mol. eines Glycins einer Amidonaphtol-sulfosäure in alkalischer Lösung. — Es werden 170,5 Th. der 1.8-Amidonaphtol-3.6-disulfosäure (saures Natriumsalz) mit 27 Th. Soda in 800 Th. Wasser gelöst, 85 Th. Natriumacetat zugegeben und nach Zusatz einer mit Soda neutralisirten Lösung von 55 Th. Monochloressigsäure in 200 Th. Wasser das Ganze 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die noch warme Lösung wird mit Kochsalz gesättigt, worauf sich beim Erkalten das Glycin als dicker Brei ausscheidet. Derselbe wird gepresst und getrocknet. Das so erhaltene Glycin ist ein gelbbraunes Pulver, welches sich mit gleicher Farbe im Wasser auflöst. Mit Diazobenzolchlorid bildet sich ein violetter Farbstoff. — 119,5 Th. der 2.8-Amidonaphtol-6-sulfosäure und 27 Th. Soda werden in 800 Th. Wasser gelöst, 85 Th. Natriumacetat zugegeben und nach Zusatz einer mit Soda neutralisirten Lösung von 55 Th. Monochloressigsäure in 200 Th. Wasser das Ganze 7 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Aus der noch warmen Lösung wird das Glycin mit Kochsalz abgeschieden, dann filtrirt, gepresst und getrocknet. Es bildet ein hellbraunes Pulver, welches sich in Wasser mit brauner Farbe auflöst. Mit Diazobenzolchlorid bildet sich ein röthlichbrauner Farbstoff. — 119,5 Th. 2.5-Amidonaphtol-7-sulfosäure werden mit 27 Th. Soda in 800 Th. Wasser gelöst, 85 Th. Natriumacetat zugegeben und nach Zusatz einer mit Soda neutralisirten Lösung von 55 Th. Monochloressigsäure in 200 Th. Wasser das Ganze 7 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Noch warm wird mit einer Lösung von 36 g Soda in 300 Th. Wasser versetzt und durch Zusatz von Kochsalz das Glycin als Natriumsalz gefällt, filtrirt, gepresst und getrocknet. Man erhält so ein graues Pulver, welches mit röthlichbrauner Farbe und blauer Fluoreszenz in Wasser löslich ist. Mit Diazobenzolchlorid entsteht ein gelblichrother Farbstoff. — 119,5 Th. 2.3-Amidonaphtol-6-sulfosäure werden mit 37 Th. Soda in 800 Th. Wasser gelöst, 85 Th. Natriumacetat zugegeben und nach Zusatz einer mit Soda neutralisirten Lösung von 55 Th. Monochloressigsäure in 200 Th. Wasser das Ganze 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht und die Lösung vorsichtig auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, da das Glycin sehr leicht löslich ist und sich nur unvollkommen und schwierig durch Aussalzen isoliren lässt. So erhalten stellt es ein braunes Pulver dar, welches sich mit gelblichbrauner Farbe in Wasser auflöst. Mit Diazobenzolchlorid bildet sich ein röthlichbrauner Farbstoff. — Die Condensation der Monochloressigsäure mit den Amidonaphtolsulfosäuren kann auch bei Anwendung anderer salzsäurebindender Mittel, z. B. Soda oder kohlensaurem Kalk, erfolgen. — 9,2 Th. Benzidin werden in 28,6 Th. Salzsäure von 20° Bé. und 200 Th. Wasser gelöst, nach Abkühlen mit Eis mit 6,9 Th. Nitrit diazotirt und in eine bis zum Schlusse sodaalkalisch gehaltene Lösung von 34,1 Th. des Glycins der 2.5-Amidonaphtol-7-sulfosäure einfließen gelassen. Man rührt zur Vollendung der Farbstoffbildung 12 Stunden und wärmt bis auf 80° an, salzt aus und trocknet den Farbstoff in gewöhnlicher Weise. Derselbe färbt ungebeizte Baumwolle in sehr klaren violetten Tönen. — Eine

9,2 Th. Benzidin entsprechende Tetrazolösung wird in eine sodaalkalische Lösung von 7,2 Th. Salicylsäure einfließen gelassen. Nach Bildung des Zwischenproductes wird eine sodaalkalische Lösung von 17,2 Th. des Glycins der 2.5-Amidonaphtol-7-sulfosäure zugegeben. Man rührt zur Vollendung der Farbstoffbildung 12 Stunden, wärmt bis 80° an und arbeitet den Farbstoff in gewöhnlicher Weise auf. Derselbe färbt ungebeizte Baumwolle in bläulichrothen Tönen, welche sich durch grosse Licht-, Säure- und Waschechtheit auszeichnen. — Oder eine 12,2 Th. Dianisidin entsprechende Lösung von Tetrazodiphenoläther wird in eine sodaalkalische Lösung von 20 Th. des Glycins der 1.8-Amidonaphtol-3.6-disulfosäure eingegossen. Das Zwischenproduct bildet sich sehr schnell. Hierzu gibt man eine natronalkalische Lösung von 7,5 Th. β -Naphtol. Zur Vollendung der Farbstoffbildung rührt man 12 Stunden und arbeitet dann den Farbstoff wie gewöhnlich auf. Derselbe färbt Baumwolle ohne Beizen blau. — 9,2 Th. Benzidin werden tetrazotirt und in eine sodaalkalische Lösung von 17 Th. des Glycins der 2.8-Amidonaphtol-6-sulfosäure einfließen lassen. Das Zwischenproduct bildet sich sehr schnell und wird nach Vollendung desselben eine Lösung von 5,4 Th. m-Phenylendiamin zugegeben. Man rührt den Farbstoff 12 Stunden, wärmt bis 80° an und salzt und trocknet ihn. Derselbe färbt ungebeizte Baumwolle braunviolett.

Zur Darstellung beizenfärbender Disazofarbstoffe lässt K. Oehler (D. R. P. Nr. 151332) die Diazoverbindungen von Nitroderivaten des o-Amidophenols in alkalischer Lösung einwirken auf diejenigen Monoazofarbstoffe, welche durch Kuppelung von Diazoverbindungen mit 2.5-Amidonaphtol-7-sulfosäure in saurer Lösung entstehen. Es werden z. B. 16,25 Th. β -Naphtylamin-3.6-disulfosäure (saures Natronsalz) und 3 Th. Soda in 200 Th. Wasser gelöst und mit 22,8 Th. Salzsäure von 20° Bé. und 3,5 Th. Nitrit diazotirt. Hierzu stürzt man eine mit Soda neutralisirte Lösung von 11,95 Th. 2.5-Amidonaphtol-7-sulfosäure und fügt dann noch 8 Th. essigsaures Natrium zu. Zur Vollendung der Kuppelung wird 12 Stunden gerührt. Dieser Monoazofarbstoff wird darauf in, bis zum Schlusse der Kuppelung, stark sodaalkalische Lösung unter Eiskühlung mit folgender Diazolösung gekuppelt: 11,05 Th. pikraminsaures Natron werden in 200 Th. Wasser gelöst, mit 3,5 Th. Nitrit gemischt und durch 28,5 Th. Salzsäure von 20° Bé. bei 0° diazotirt. Zur Vollendung dieser Endcombination rührt man etwa 16 Stunden, erwärmt dann bis 70°, salzt aus, filtrirt, presst und trocknet. Der so erhaltene Farbstoff bildet ein schwärzliches Pulver und ist in Wasser leicht mit violetter Farbe löslich. — 9,9 Th. Nitroamidooxybenzoesäure ($\text{NO}_2 : \text{NH}_2 : \text{OH} : \text{COOH} = 6 : 2 : 1 : 4$) werden in 7 Th. Natronlauge von 35° Bé. und 100 Th. Wasser gelöst, mit 3,45 Th. Nitrit versetzt und mit 28,5 Th. Salzsäure von 20° Bé. bei 0° diazotirt. Die Diazolösung lässt man einlaufen in die mit einem starken Ueberschuss von Soda versetzte und mit Eis gut gekühlte Monoazofarbstofflösung, welche

durch Kuppelung von 10,9 Th. diazotirter p-Nitranilin-o-sulfosäure mit 11,95 Th. 2.5-Amidonaphtol-7-sulfosäure bei Gegenwart von Salzsäure erhalten wurde. Zur Vollendung der Kuppelung rührt man etwa 16 Stunden und arbeitet dann den Farbstoff in gewöhnlicher Weise auf; derselbe löst sich in Wasser mit violetter Farbe. Das Färben der so dargestellten Farbstoffe kann nach der sog. „Einbadmethode“ erfolgen: sie liefern auf Wolle im sauren Bade bordeaux bis schwarzviolette Töne, welche beim Nachchromiren in Schwarz übergehen. Einige weitere Angaben finden sich in folgender Tabelle.

Monoazofarbstoff aus 2.5-Amidonaphtol-7- sulfosäure combinirt in saurer Lösung mit der Diazo- verbindung aus	Dieser Monoazofarb- stoff in alkalischer Lösung combinirt mit der Diazo- verbindung aus	Der so erhaltene Farbstoff färbt	
		Wolle in saurem Bade	beim Behandeln mit Chrombeizen
Sulfanilsäure	Pikraminsäure	dunkelbordeaux	schwarz
Dichloranilin NH_2ClCl 1 2 5	Pikraminsäure	dunkelbordeaux	tiefschwarz
p-Nitranilin-o-sulfo- säure	Pikraminsäure	schwarzviolett	blauschwarz
α -Naphtylamin	Pikraminsäure	dunkelbordeaux	tiefschwarz
β -Naphtylamin	Pikraminsäure	dunkelgranat	schwarz
β -Naphtylamin-3.6- disulfosäure	Pikraminsäure	dunkelgranat	blauschwarz
p-Nitranilin-o-sulfo- säure	p-Nitro-o-amido- phenol	dunkelbordeaux	blauschwarz
p-Nitranilin-o-sulfo- säure	Nitroamidooxy- benzoësäure $\text{NO}_2\text{NH}_2\text{OHCOOH}$ 6 2 1 4	schwarzviolett	schwarz
α -Naphtylamin	Nitroamidooxy- benzoësäure $\text{NO}_2\text{NH}_2\text{OHCOOH}$ 6 2 1 4	schwarzbraun	röthlichschwarz
o-Chlor-p-nitranilin	o-o-Nitroamido- phenol-p-sulfosäure	schwarzviolett	violettschwarz
β -Naphtylamin	o-o-Nitroamido- phenol-p-sulfosäure	dunkelgranat	röthlichschwarz

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 155 740) werden die Diazoverbindungen von Nitroderivaten des o-Amidophenols durch Diazoverbindungen von Chlorderivaten des o-Amidophenols ersetzt. 12,3 Th. Naphtionat werden in Wasser gelöst und in üblicher Weise mit 23 Th. Salzsäure 20° Bé. und 3,5 Th. Natriumnitrit diazotirt und hierzu eine mit Soda neutralisirte Lösung von 11,95 Th. 2.5.7-Amidonaphtolsulfosäure und 20 Th. Natriumacetat gegeben und bei etwa 5° bis zur

Vollendung der Monoazofarbstoffbildung geführt. Dann gibt man eine concentrirte Lösung von 50 Th. Soda und unter guter Eiskühlung die aus 7,2 Th. p-Chlor-o-amidophenol, 23 Th. Salzsäure 20° Bé. und 3,5 Th. Natriumnitrit bereitete Diazoverbindung hinzu. Nach Vollendung der Farbstoffbildung wird angewärmt, ausgesalzen und der Farbstoff getrocknet. Er bildet ein metallisch glänzendes, schwärzliches Pulver und löst sich in Wasser mit violetter Farbe. In der Tabelle sind die Eigenschaften einiger der nach vorliegendem Verfahren darstellbaren Farbstoffe zusammengestellt.

Monoazofarbstoff aus 2.5.7-Amidonaph- tolsulfosäure combi- nirt in saurer Lösung mit der Diazo- verbindung aus	Dieser Monoazofarb- stoff in alkalischer Lösung combinirt mit der Diazo- verbindung aus	Der so erhaltene Farbstoff färbt Wolle	
		im sauren Bade	beim Nach- behandeln mit Chrombeizen
Sulfanilsäure	p-Chlor-o-amido- phenol	bordeaux	violett-schwarz
Chlormetanilsäure Cl. NH ₂ . SO ₃ H 1 2 4	desgl.	bordeaux	schwarz
p-Nitranilion-o- sulfosäure	desgl.	violett	violett-schwarz
Naphtionsäure	desgl.	dunkelbordeaux	schwarz
p-Toluidin-m-sulfo- säure	o-p-Dichlor-o-amido- phenol	bordeaux	bräunlich-schwarz
Chlormetanilsäure Cl. NH ₂ . SO ₃ H 1 2 4	desgl.	bordeaux	violett-schwarz
p-Nitranilin-o-sulfo- säure	desgl.	violett	violett-schwarz
Naphtionsäure	desgl.	dunkelbordeaux	blauschwarz
p-Chloranilin	p-Chlor-o-amido- phenol-o-sulfosäure	dunkelbordeaux	braunschwarz
p-Nitranilin-o-sulfo- säure	desgl.	violett	schwarz

Zur Darstellung von beizenfärbenden Monoazofarbstoffen kuppelt K. Oehler (D. R. P. Nr. 155 044) m-Oxydiphenylamin mit sulfirten Diazonaphtalinen. 24,5 Th. Naphtionat werden in üblicher Weise mit 6,9 Th. Nitrit und 46 Th. Salzsäure 20° B. diazotirt. Die Diazoverbindung lässt man in eine mit Eis gekühlte Lösung von 18,6 Th. m-Oxydiphenylamin in 90 Th. Natronlauge 35° B. und 200 Th. Wasser einfließen. Nach Vollendung der Kuppelung wird der Farbstoff aus schwach salzsaurer Lösung ausgesalzen und nach dem Trocknen mit 10,6 Th. Soda gemischt. Die Isolirung des Farbstoffes kann auch aus alkalischer Lösung geschehen, gelingt aber in obiger

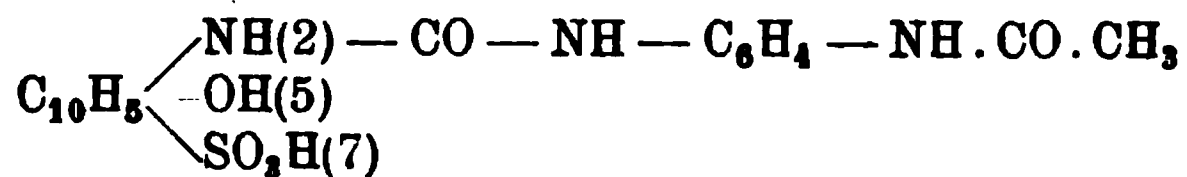
Weise quantitativer. Der Farbstoff bildet ein röthlichbraunes Pulver und löst sich in Wasser mit gelblichrother Farbe. — 32,5 Th. 2.5.7-Naphtylamindisulfosäure (saures Natronsalz) werden mit 6,9 Th. Nitrit und 34 Th. Salzsäure 20° B. diazotirt. Zu der Diazoverbindung lässt man unter Eiskühlung eine Lösung von 18,6 Th. m-Oxydiphenylamin in 27,8 Th. Natronlauge 35° B. und 200 Th. Wasser zufließen und fügt dann 40,8 Th. Natriumacetat hinzu. Nach Vollendung der Kuppelung wird der Farbstoff wie derjenige des ersten Beispiels aufgearbeitet. In der folgenden Tabelle sind die färberischen Eigenschaften einiger darstellbarer Farbstoffe angegeben:

Farbstoff aus: m-Oxydiphenylamin combinirt mit der Diazoverbindung von	Färbt Wolle in saurem Bade	Liefert beim Nachchromiren
1.4-Naphtylaminsulfosäure	scharlach	schwarzbraun
1.7-Naphtylaminsulfosäure	kastanienbraun	schwarzbraun
2.3.6-Naphtylamindisulfosäure	gelbbraun	dunkelbraun
2.5.7-Naphtylamindisulfosäure	gelblichorange	gelbbraun
2.6.8-Naphtylamindisulfosäure	orange	kastanienbraun

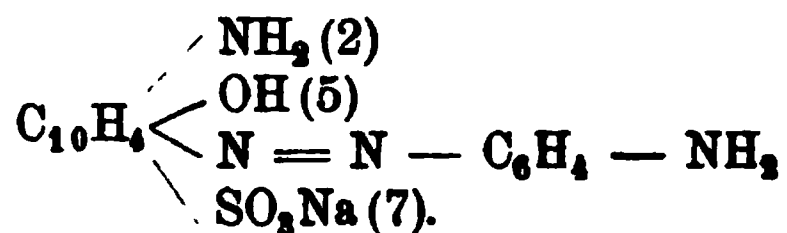
Zur Darstellung von beizenfärbenden Monoazofarbstoffen kuppelt K. Oehler (D. R. P. Nr. 157 495) m-Oxydiphenylamin in saurer Lösung mit sulfirten heteronuclearen Diazonaphtolen. 59,65 Th. 2.5-Amidonaphtol-7-sulfosäure werden mit 125 Th. Salzsäure 20° B. und 19 Th. Natriumnitrit diazotirt. Bei etwa 15° lässt man zu der Suspension der Diazoverbindung eine Lösung von 49 Th. m-Oxydiphenylamin in 69,5 Th. Natronlauge 35° B. und 300 Th. Wasser fließen und fügt dann noch 136 Th. Natriumacetat hinzu. — Ist keine Diazoverbindung mehr nachweisbar, so wird mit Soda neutralisirt und der Farbstoff nach Erwärmen auf etwa 70° ausgesalzen und getrocknet. Er bildet ein bräunlichschwarzes Pulver, welches sich in Wasser mit gelbbrauner, in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe löst. Die färberischen Eigenschaften einiger so darstellbaren Farbstoffe sind aus der folgenden Tabelle zu ersehen:

Farbstoff aus m-Oxydiphenylamin in saurer Lösung combinirt mit der Diazoverbindung aus:	färbt Wolle	
	in saurem Bade	nachchromirt
2.5-Amidonaphtol-7-sulfosäure	röthlichbraun	dunkelbraun
2.8-Amidonaphtol-6-sulfosäure	orange	dunkles Rothbraun
1.5-Amidonaphtol-6-sulfosäure	gelbbraun	gelblich-dunkelbraun
2.8-Amidonaphtol-3.6-disulfosäure	rothbraun	dunkles Rothbraun
1.8-Amidonaphtol-3.6-disulfosäure	röthlichviolett	braunviolett

Zur Darstellung von substantiven Monoazofarbstoffen kuppelt die Gesellschaft für chemische Industrie in Basel (D. R. P. Nr. 148 505) die aus 1 Mol. 2.5-Amidonaphtol-7-sulfosäure und 1 Mol. p-Amidoacetanilid beim Behandeln mit Phosgen erhältliche Acet-p-Amidophenyl-oxynaphtylharnstoffsulfosäure:



mit 1 Mol. einer Diazoverbindung. 24 k 2.5-Amidonaphtol-7-sulfosäure werden in ungefähr 4 hl Wasser unter Zusatz der theoretischen Menge Natronlauge oder Soda gelöst, hierauf mit einer Lösung von 15 k p-Amidoacetanilid in ungefähr 2 hl Wasser vermischt, 40 k Natriumacetat zugesetzt und hierauf unter Rühren bei ungefähr 45° langsam Phosgen eingeleitet, bis eine mit Salzsäure angesäuerte Probe sich nicht mehr diazotieren lässt. Zur Abscheidung des neuen Harnstoffderivats wird die filtrirte Lösung mit 50 k Salzsäure angesäuert, wodurch die Säure in Form von grauen Flocken gefällt wird. Man filtrirt und presst. Der Presskuchen wird in ungefähr 2 hl warmem Wasser (50 bis 60°) angeschlämmt, wieder filtrirt, gepresst und getrocknet. Man erhält die Säure in reinem Zustande als weisses bez. graues Pulver. Sie ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich. Zur Darstellung der Monoazofarbstoffe aus der Acet-p-amidophenyl-oxynaphtylharnstoffmono-sulfosäure werden 42 k der Harnstoffsulfosäure in etwa 10 hl Wasser unter Zusatz von 40 k Soda gelöst, die Lösung mit Eis gekühlt auf etwa 5° und unter Rühren eine aus 9,3 k Anilin bereitete Diazobenzollösung einfließen gelassen. Die Kuppelung erfolgt sofort. Nach ungefähr 2- bis 3stündigem Rühren wird aufgewärmt und der ziemlich schwer lösliche Farbstoff durch Filtriren u. s. w. isolirt. Er färbt ungebeizte Baumwolle in klaren orangen Tönen. Die Färbungen sind säurebeständig und weisen erhebliche Lichtechtheit auf. — Eine aus 10,7 k o-Toluidin dargestellte Diazolösung lässt man unter gutem Rühren zu einer mit genügend Soda versetzten Lösung von 42 k p-Acetamidophenyloxynaphtylharnstoffsulfosäure einlaufen. Nach mehrstündigem Rühren wird aufgewärmt, filtrirt, gepresst und getrocknet. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle orangeroth. — 15 k p-Amidoacetanilid werden in bekannter Weise diazotirt. Die erhaltene Diazolösung lässt man in eine abgekühlte, sodaalkalische Lösung von 42 k p-Acetamidophenyloxynaphtylharnstoffsulfosäure einlaufen. Nach mehrstündigem Rühren wird aufgewärmt, ausgesalzen, filtrirt u. s. w. Der Farbstoff löst sich in Wasser mit bläulich rother Farbe. Ungebeizte Baumwolle wird in klaren, blaustichigen Scharlachnuancen angefärbt. Die Färbungen sind säurebeständig und besitzen eine ganz hervorragende Lichtechtheit. Beim Kochen mit Natronlauge zerfällt der Farbstoff in p-Phenylendiamin, Essigsäure, Kohlensäure und den Monoazofarbstoff



In analoger Weise erfolgt die Darstellung von Azofarbstoffen unter Verwendung von anderen Diazoverbindungen.

Zur Darstellung blauer Monoazofarbstoffe für Wolle spaltet dieselbe Gesellschaft (D. R. P. Nr. 153 939) entweder aus den durch Combination von Acidyl-2.5-diamido-p-kresoläther und 1.8-Dioxynaphtalinsulfosäuren erhaltenen Farbstoffen den Acidylrest ab oder unterwirft die Farbstoffe aus 5-Nitro-2-amido-p-kresoläther und 1.8-Dioxynaphtalinsulfosäuren der alkalischen Reduction. 20,8 k Monoacetyl-2.5-diamido-p-kresoläthyläther werden mittels 30 k Salzsäure und 7 k Nitrit diazotirt; die erhaltene Diazolösung lässt man in eine mit Natriumacetat oder Soda versetzte Lösung von 32 k 1.8-Dioxynaphtalin-3.6-disulfosäure in etwa 3 hl Wasser einfließen. Nach erfolgter Kuppelung werden 150 k Natronlauge (30proc.) zugegeben und durch etwa einstündiges Kochen die Acetylgruppe abgespalten. Man neutralisirt hierauf mittels Salzsäure und salzt den Farbstoff aus. Er färbt Wolle aus saurem Bade in klaren blauen Nüancen von bemerkenswerther Lichtechtheit an. — 18 k 5-Nitro-2-amido-p-kresolmethyläther werden in üblicher Weise diazotirt und die Diazolösung in eine abgekühlte, neutrale Lösung von 32 k 1.8-Dioxynaphtalin-3.6-disulfosäure eingerührt. Nach beendeter Kuppelung wird mittels Natronlauge schwach alkalisch gemacht, die Farbstofflösung auf etwa 60° erwärmt und 40 k krystallisiertes Schwefelnatrium zugesetzt. Nach etwa 2- bis 3stündigem Rühren ist die Ueberführung in den Amidoazofarbstoff beendet. Man neutralisirt hierauf mit Salzsäure und salzt den Farbstoff aus. Er färbt Wolle aus saurem Bade in klaren blauen Tönen an. — In analoger Weise erfolgt die Darstellung der Farbstoffe unter Verwendung anderer 1.8-Dioxynaphtalinsulfosäuren.

Die Darstellung von Entwicklerfarbstoffen, welche ein Amidoarylacidyl- bez. Amidoarylamidoacidylradical enthalten, der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel (D. R. P. Nr. 151 017), besteht darin, dass man Amidoarylacidylamidonaphtol- bez. Amidoarylamidoacidylamidonaphtol-derivate mit aromatischen Diazokörpern kuppelt bez. Acetyl-amidoarylacidylamidonaphtolsulfosäuren mit aromatischen Diazokörpern vereinigt und die so erhältlichen Azofarbstoffe mit die Acetylgruppe abspaltenden Mitteln behandelt. — 9 Th. Amidobenzoylamidonaphtolsulfosäure (2.5.7) (dargestellt durch Condensation von m-Nitrobenzoylchlorid mit 2.5-Amidonaphtol-7-sulfosäure und Reduction der Nitrosäure mittels Eisen) werden in etwa 150 Th. Wasser und 5 Th. Soda gelöst und die mit Eis gekühlte Lösung mit einer 2,4 Th. Anilin entsprechenden Menge Diazobenzollösung versetzt. Der sofort sich

bildende orangerothe Farbstoff wird in der üblichen Weise durch Aufwärmen der Reaktionsmasse, Aussalzen des Farbstoffes, Abpressen und Trocknen in fester Form gewonnen. Derselbe färbt ungebeizte Baumwolle aus neutralem oder alkalischem salzhaltigem Bade orangeroth, durch Diazotiren und Entwickeln der so gefärbten Faser werden mit β -Naphtol lebhaftere orangerothe, mit Diamin etwas bräunlichere orangerothe Nüancen von hervorragender Waschechtheit erhalten. — Wird an Stelle von Diazobenzol o- und p-Diazotoluol verwendet, so entstehen gelbstichige, mittels Diaxylol und Diazocumol scharlachrothe, mittels Diazoacetanilid und β -Diazonaphtalin blaustichige rothe Farbstoffe, die beim Entwickeln in lebhafte, satte, gelbrothe bis blaurothe echte Entwicklernüancen übergeführt werden. — In analoger Weise werden rothe Entwicklerfarbstoffe aus anderen primären aromatischen Aminen gewonnen, z. B. Chloranilin, m-Nitranilin, α - und β -Sulfosäuren des β -Naphtylamins, α - und β -Sulfosäuren des α -Naphtylamins; letztere Säuren liefern unentwickelt blaue Roth- und mit β -Naphtol entwickelt rothe, mit Diamin braune Entwicklernüancen. — Wird an Stelle der Amidobenzoylamidonaphtolsulfosäure (2.5.7) die p-Amidobenzolamidocarbonylamidonaphtolsulfosäure (2.5.7), welche erhalten wird durch Einwirkung von Phosgen auf ein Gemisch gleicher Molecüle von 2.5-Amidonaphtol-7-sulfosäure und p-Amidoacetanilid und Behandlung der Acetamidosäure mit verdünntem Alkali oder durch Reduction des aus p-Nitrophenylisocyanat und 2.5-Amidonaphtol-7-sulfosäure erhaltenen Condensationsproductes verwendet, so entstehen ähnliche rothe Entwicklerfarbstoffe. — Desgleichen lassen sich an Stelle der m-Amidobenzoylamidonaphtolsulfosäure (2.5.7) die p- und o-Amidoverbindung, sowie die Methyl-, Halogen-, Alkyloxy- und Nitrosubstitutionsproducte der Amidobenzoylamidonaphtolsulfosäure (2.5.7) verwenden. Durch die Reinheit der Entwicklernüancen sind ganz besonders die von den Amidoanissäureamidonaphtolsulfosäuren derivirenden Farbstoffe ausgezeichnet. — Zu einer Lösung von 9,5 Th. m-Amidobenzoylamidonaphtolmonosulfosäure (2.8.6) in etwa 500 Th. Wasser und 5 Th. Soda wird die in bekannter Weise aus 8,5 Th. Dehydrothiotoluidinsulfosäure dargestellte Diazoverbindung eingetragen. Die Farbstoffcombination wird aufgewärmt und der Farbstoff mittels Kochsalz gefällt. — Er färbt ungebeizte Baumwolle bläulichroth und lässt sich, diazotirt, mittels β -Naphtol zu einem Dunkelroth, mittels Diamin zu einem bräunlichen Roth entwickeln. — Ebenso lassen sich die genannten Derivate der Amidobenzoylamidonaphtolsulfosäure (2.5.7) verwenden, die im Allgemeinen reinere, gelbstichigere rothe, directe und entwickelte Nüancen liefern, als die entsprechenden Derivate der 2.8.6-Amidonaphtolsulfosäure. — Die neutrale Lösung von 10 Th. m-Amidobenzolsulfamidonaphtolsulfosäure (2.5.7) oder (2.6.8), dargestellt durch Condensation von m-Nitrobenzolsulfochlorid mit 2.5.7- oder 2.6.8-Amidonaphtolsulfosäure und Reduction der Nitrosäure in etwa 200 Th. Wasser, wird in das aus 9,2 Th. Benzidin, 20 Th. Salzsäure, 6,9 Th. Natriumnitrit und

7,5 Th. Salicylsäure in sodaalkalischer Lösung in gewohnter Weise erhältliche Zwischenproduct eingetragen. Die Farbstoffe färben ungebeizte Baumwolle dunkelroth bis bordeauxroth und lassen sich durch Diazotiren und Entwickeln mit β -Naphtol und Diamin in analogen, etwas gelbstichigeren, intensiven und waschechten Tönen entwickeln.

Zur Darstellung blauer Monoazofarbstoffe für Wolle kuppelt dieselbe Gesellschaft (D. R. P. Nr. 153 940) die Diazoderivate von Acidyl-2.5-diamido-4-chlorphenoläther bez. 5-nitro-2-amido-4-chlorphenoläther mit Peridioxynaphtalinsulfosäuren und behandelt die so erhaltenen Farbstoffe mit verseifenden Agentien bez. alkalischen Reductionsmitteln. 21 k Monoacetyl-2.5-diamido-4-chloranisol werden mittels 30 k Salzsäure und 7 k Nitrit diazotirt. Die erhaltene Diazolösung lässt man in eine abgekühlte, mit überschüssiger Soda versetzte Lösung von 32 k 1.8-Dioxynaphtalin-3.6-disulfosäure einlaufen. Nach erfolgter Kuppelung setzt man so viel Aetznatron zu, dass eine etwa 2 bis 3 proc. Lauge entsteht, und erhitzt während etwa 1 Stunde zum Kochen. Hierauf lässt man erkalten, neutralisirt mit Salzsäure und salzt den Farbstoff aus. Er färbt Wolle aus saurem Bade in klaren blauen Tönen. — 20 k 2-Amido-5-nitro-4-chloranisol werden diazotirt und die Diazolösung mit einer abgekühlten neutralen Lösung von 32 k 1.8-Dioxynaphtalin-3.6-disulfosäure vermischt. Nach beendeter Kuppelung wird mittels Natronlauge schwach alkalisch gemacht, die Farbstofflösung auf 60 bis 70° erwärmt und hierauf 40 k krystallisirtes Schwefelnatrium zugefügt. Die Ueberführung in den Amidoazofarbstoff ist in kurzer Zeit vollendet. Man neutralisirt dann vorsichtig mit Salzsäure und fällt den Farbstoff durch Zusatz von Kochsalz aus. — In ähnlicher Weise erfolgt die Darstellung der Farbstoffe unter Verwendung von andern Peridioxynaphtalinsulfosäuren.

Zur Darstellung von Farbstoffen, welche Baumwolle braunviolett bis grünschwarz färben, kuppeln Schöllkopf, Hartford & Hanna Comp. (D. R. P. Nr. 153 557) zuerst 1 Mol. einer Tetrazoverbindung mit 1 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure H in mineral-saurer Lösung, dann an dieses Zwischenproduct in alkalischer Lösung noch eine Diazoverbindung und ein Amin- oder Phenolradical. 21,2 k Tolidin werden in üblicher Weise unter Zusatz von 57 k Salzsäure von 22° Bé. und 14 k Natriumnitrit tetrazotirt. Die Diazolösung wird mit 12 k krystallisirtem essigsauren Natron versetzt. Sodann läuft eine genau neutralisirte Lösung von 32 k Amidonaphtoldisulfosäure H unter gutem Rühren zu. Nach 1- bis 2stündigem Rühren läuft während weiterer 2 Stunden eine Lösung von 16 k krystallisirtem essigsauren Natron zu. Es entsteht so das erste Zwischenproduct durch Kuppelung von 1 Mol. Tetrazoditolyl mit 1 Mol. H-Säure im Amidokern als violette, meist gallertartige Masse, aus welcher auf Zusatz von überschüssiger Soda eine dunkelrothviolette Lösung entsteht. In diese läuft nun sofort eine Lösung von Diazobenzol, welche in üblicher Weise aus 9,3 k Anilin bereitet ist. Der Eintritt des Diazobenzols erfolgt anfangs rasch und ist

nach Verlauf von 1 bis 2 Stunden vollendet, was durch fast völlige Ausscheidung des neuen Zwischenkörpers als blauschwarzer körniger Niederschlag erkannt wird. Sobald dies eingetreten und kein Diazobenzol mehr nachweisbar ist, läuft schliesslich rasch eine Lösung von 12,5 k m-Toluyldiamin zu. Dasselbe kuppelt sofort an die noch freie zweite Diazogruppe des Tolidins und binnen weniger Minuten ist eine braunschwarze Lösung des fertigen Farbstoffes entstanden, welcher heiss ausgesalzen und getrocknet als braunschwarzes Pulver erhalten wird. Derselbe färbt Baumwolle im Glaubersalzbad tiefschwarz. — Man verfährt wie oben, nur werden 18,4 k Benzidin anstatt des Tolidins und 73 anstatt 57 k Salzsäure angewendet. Bei sonst analogem Verlauf entsteht das erste Zwischenproduct als körniger, rothvioletter Niederschlag, welcher auf Zusatz von Soda ebenfalls in Lösung geht. Der erhaltene Farbstoff hat fast dieselben Eigenschaften und färbt Baumwolle etwas mehr blauschwarz an. — An Stelle der genannten Diazoverbindung können auch deren Homologe-, Chlor-, Nitro-, Carboxyl-, Sulfo- u. s. w. Derivate verwendet werden, ferner Monodiazokörper, wie z. B. die Verbindung aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl und 1 Mol. Salicylsäure. An Stelle von m-Toluyldiamin können alle kuppelungsfähigen Amine und Phenole verwendet werden.

Die Darstellung von besonders für die Herstellung von Farblacken geeigneten Monoazofarbstoffen der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 151205) geschieht durch Combination von 2.3-Oxynaphtoësäure mit den Diazoverbindungen p-substituierter Amidobenzol-o-sulfosäuren. 18,7 Th. p-Toluidinsulfosäure werden diazotirt und die ausgeschiedene Diazoverbindung in eine kalte, sodaalkalische Lösung von 18,8 Th. 2.3-Oxynaphtoësäure eingetragen, wobei die Reaktionsflüssigkeit beständig alkalisch zu halten ist. Die Kuppelung geht fast augenblicklich von Statten. Nachdem man auf etwa 80° angewärmt hat, wird etwas Kochsalz hinzugefügt, filtrirt und mit Wasser gewaschen. Der Farbstoff findet zweckmässig als Paste Verwendung; in trockenem Zustande bildet er ein rothes, metallisch glänzendes Pulver.

Zur Darstellung gelbrother zur Farblackdarstellung geeigneter Monoazofarbstoffe kuppelt die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 154871) die Diazoverbindungen von Anthranilsäurealkylestern mit β -Naphtol bei Gegenwart oder in Abwesenheit von Substraten. Die Lacke sind bei schöner leuchtender Nüance vor allem ausgezeichnet durch ihre vortreffliche Kalk-, Licht- und Wasser-echtheit. — 16,5 Th. Anthranilsäureäthylester werden in 34 Th. Salzsäure (spec. Gew. 1,15) und 500 Th. Wasser gelöst und bei etwa 10° mit 7 Th. Nitrit in 50 Th. Wasser diazotirt. Die erhaltene Diazolösung wird mit 500 Th. Wasser verdünnt und bei 20° zu einer Lösung von 14 Th. β -Naphtol und 9 Th. Soda calc. in 13 Th. conc. Natronlauge von 44° Bé. und 6000 Th. Wasser fliessen gelassen. Der Farbstoff scheidet sich zunächst in sehr feiner Vertheilung aus. Nach mehrstündigem Rühren

lässt er sich gut filtriren. Er wird gewaschen und kann direct als Paste verwendet werden. Trocken bildet er ein leuchtend gelbrothes Pulver, welches in Wasser fast unlöslich ist. — In analoger Weise verfährt man bei Herstellung des entsprechenden Farbstoffes aus Anthranilsäuremethylester.

Zur Darstellung eines rothen Monoazofarbstoffes kuppelt dieselbe Bad. Fabrik (D. R. P. Nr. 156 156) die Diazoverbindung der o-Amidophenyläther-p-sulfosäure mit β -Naphtol. 29 Th. o-amidophenyläther-p-sulfosaures Natrium werden in 400 Th. Wasser gelöst. Die Lösung wird abgekühlt, mit 6,9 Th. Nitrit versetzt, alsdann lässt man unter Rühren etwa 40 Th. Salzsäure von 20° B. zutropfen. Die Diazosäure scheidet sich als gelblicher pulveriger Niederschlag ab. Nachdem das Nitrit verschwunden ist, lässt man die Diazosäure, ohne vorher zu isoliren, in eine Lösung von 14,5 Th. β -Naphtol in 11,5 Th. Natronlauge von 40° B., 12 Th. Soda und etwa 200 Th. Wasser einlaufen. Es tritt sofort Farbstoffbildung ein. Sobald diese beendet ist, wird der abgeschiedene Farbstoff abgesaugt, mit etwas Wasser nachgewaschen, gepresst und getrocknet; er bildet ein rothes Pulver, welches in Wasser schwer löslich ist. Der Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade in leuchtend gelbrothen Tönen an. Die aus dem Farbstoff erhältlichen Lacke zeichnen sich durch ihre schöne gelbrothe Nüance, ihre gute Kalkechtheit, Oelunlöslichkeit, Lichtechtheit und Deckkraft aus.

Herstellung gelber Monoazofarbstoffe. Dieselbe Bad. Fabrik (D. R. P. Nr. 156 352) hat gefunden, dass die mit Diazosulfosäuren der Benzol- und Naphtalinreihe und Nitro-m-diaminen erhaltenen Kuppelungen in ausgezeichneter Weise zur Herstellung gelber Lacke geeignet sind, indem sie sich mit Metallsalzen, auch Carbonaten, bei Ab- oder Anwesenheit von Substraten zu vollständig säureechten und kalkechten, gegen Sprit beständigen Lacken vereinigen, welche durch ihre leuchtend gelbe bez. orangegelbe Nüance bei grosser Ausgiebigkeit ausgezeichnet sind. — 15,5 Th. Nitro-m-phenylendiamin werden in 2500 Th. Wasser heiss gelöst; es wird dann auf gewöhnliche Temperatur abgekühlt, wobei sich ein Theil der Base wieder ausscheidet. Hierzu fügt man die aus 35 Th. 2-Naphtylamin-8-sulfosäure erhaltene Diazoverbindung, welche nach dem Absaugen mit 200 Th. Wasser angeteigt worden ist. Nach mehrstündigem Rühren ist alles gelöst. Sobald die Farbstoffbildung beendet ist, wird durch Zusatz von 6 Th. calcinirter Soda das Natriumsalz dargestellt, welches dann durch 250 Th. Kochsalz als gelbes Pulver abgeschieden wird. Es ist in Wasser leicht mit orangegelber Farbe löslich; die Farbe der Lösung wird durch Alkalien oder Säuren kaum verändert. — Ersetzt man in obigem Beispiel das Nitro-m-phenylendiamin durch die entsprechende Menge Nitro-m-toluyldiamin, so erhält man einen nur wenig rötheren Farbstoff von ganz analogen Eigenschaften. — Weiterhin kann man an Stelle von 2.8-Naphtylaminsulfosäure andere Sulfosäuren von Aminen der Benzol- oder Naphtalinreihe, wie z. B. p-Toluidin-o-sulfosäure, p-Chloranilin-m-sulfosäure u. s. w., anwenden.

Zur Darstellung eines gelben, besonders zur Bereitung von lichtechten Farblacken und zum Färben von Papier geeigneten Monoazofarbstoffes kuppeln die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 150 125) diazotirte o-Amido-p-sulfobenzoëssäure mit Phenylmethylpyrazolon. Die aus 21,7 k o-Amido-p-sulfobenzoëssäure in üblicher Weise mit Salzsäure und Nitrit hergestellte Diazoverbindung lässt man langsam zu einer Lösung auf 17,5 k Phenylmethylpyrazolon in der äquivalenten Menge Natronlauge, unter Zusatz von 15 k Soda bereitet, zulaufen. Der Farbstoff scheidet sich sofort als zähe, gelbe Masse ab und wird nach vollendeter Kuppelung unter Aufkochen durch Kochsalz vollständig gefällt und dann getrocknet. Der Farbstoff bildet in trockenem Zustande ein gelbes, in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht lösliches Pulver.

Zur Darstellung von gelben, besonders zur Bereitung von Farblacken geeigneten Monoazofarbstoffen kuppeln dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 152 862) die o-Toluidinsulfosäuren $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H} = 1.2.4$ oder $1.2.5$ mit Phenylmethylpyrazolon. Die aus 18,7 o-Toluidinsulfosäure $1.2.4$ oder $1.2.5$ in üblicher Weise mit Nitrit und Salzsäure hergestellte Diazolösung lässt man langsam zu einer Lösung von 17,5 k Pyrazolon in der äquivalenten Menge Natronlauge unter Zusatz von 15 k Soda zulaufen. Der Farbstoff scheidet sich sofort als gelber Niederschlag aus; er wird durch Zusatz von wenig Kochsalz vollständig gefällt, filtrirt und getrocknet. — Die Farbstoffe aus den beiden angeführten o-Toluidinsulfosäuren stellen in trockenem Zustande gelbe Pulver dar, die sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser lösen.

Zur Darstellung eines besonders zur Farblackdarstellung geeigneten Monoazofarbstoffes wird nach Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 152 953) die aus der Sulfoanthranilsäure des Pat. 138 188 durch directe Nitrirung erhaltene Nitrosulfoanthranilsäure diazotirt, die Diazoverbindung mit β -Naphtol. 65 k Sulfoanthranilsäure werden bei 0 bis 10° in 260 k Schwefelsäure (Monohydrat) gelöst und unter Rühren bei einer bis zu 20° steigenden Temperatur mit 30 k Kalisalpeter versetzt. Man lässt noch mehrere Stunden bei gewöhnlicher Temperatur rühren und giesst alsdann die Nitrirungsmasse auf Eiswasser, wobei sich die Nitrosulfoanthranilsäure abscheidet. — 26,2 k Nitrosulfoanthranilsäure werden in Wasser gelöst, mit 20 k Salzsäure versetzt und durch Zusatz einer wässerigen Lösung von 7 k Nitrit diazotirt. Die Diazolösung lässt man in eine abgekühlte Lösung von 14,5 k β -Naphtol, 4,2 k Aetznatron und 40 k calc. Soda in 5 hl Wasser einlaufen, worauf dann nach einigem Rühren der Farbstoff ausgesalzen, gepresst und getrocknet wird. — Der aus dem neuen Farbstoff hergestellte Barytlack zeigt eine sehr schöne, lebhafte, rothe Nüance und ist durch eine hervorragende Lichtechtheit ausgezeichnet.

Zur elektrolytischen Herstellung von Azofarbstoffen wird nach W. Löb (Z. Elektr. 1904, 238) in dem Anodenraum, welcher durch ein Diaphragma von dem Kathodenraum getrennt, eine wässrige Lösung oder Suspension von Amin, Kuppelungscomponent (am besten in Form eines löslichen Salzes) und Nitrit in molecularen Verhältnissen gebracht. Als Anodenmaterial bewährt sich Platin am besten; als Kathode kann jedes geeignete Metall dienen. Die Stromverhältnisse können sehr wechselnd gewählt werden: 50 bis 600 Amp. auf 1 qm Anodenfläche; für gute Rührung der Anodenflüssigkeit ist während des ganzen Versuches Sorge zu tragen.

6. Sonstige Farbstoffe und Farblacke. Zur Darstellung von Farblacken mischt die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 152 305) niedrig bez. auf dem Wasser- oder Dampfbad schmelzende Azofarbstoffe oder Azofarbstoffgemische mit Substraten und u. U. noch anderen Farbstoffen in trockener oder angeteigter Form mit oder ohne Zusatz von Mitteln, welche die Schmelzbarkeit der Farbstoffe erleichtern. 1 Th. des Farbstoffes Retourxylidin + p-Kresol wird bei gewöhnlicher Temperatur oder unter geringem Erwärmen mit 50 Th. Schwerspath innig vermengt. Es entsteht sofort ein Lack von intensiv gelber Farbe und grosser Echtheit. — 1 Th. Farbstoff aus Retourxylidin + β -Naphthol wird durch Erwärmen z. B. auf dem Wasserbad zum Schmelzen gebracht. Hierauf wird eine Paste aus 50 Th. fein gemahlenem Schwerspath und 10 Th. Wasser sorgfältig bis zur gleichmässigen Vertheilung eingeführt. Das kaum gefärbte Substrat nimmt beim Trocknen, das bei gewöhnlicher Temperatur oder durch Erwärmen geschehen kann, eine leuchtend rothe Farbe an. Der entstandene Lack ist in Wasser unlöslich, alkaliecht und zeigt grosse Lichtechtheit. — 7 Th. des Farbstoffes Retourxylidin + β -Naphthol werden mit 3 Th. Rosindon auf dem Wasserbad verflüssigt und hierauf gleichmässig vermischt mit einer Paste aus 50 Th. Schwerspath und 10 Th. Wasser. Es hinterbleibt nach dem Trocknen ein intensiv gelbrother Lack von grosser Echtheit. — 2,5 Th. des Farbstoffes aus Retourxylidin + β -Naphthol werden auf dem Wasserbad verflüssigt und gleichmässig vermengt mit einer Mischung, welche aus 500 Th. Schwerspath, 100 bis 150 Th. Wasser, 37 Th. Litholroth 25proc. und 10 Th. Chlorbaryum durch Aufkochen hergestellt ist. Die erhaltene Paste wird entweder für sich direct gebraucht oder bei gewöhnlicher Temperatur oder unter Erwärmen getrocknet. Der entstehende Lack ist von intensiv rother Farbe und grosser Echtheit. — 1 Th. des Farbstoffes Rohxylidin + β -Naphthol wird mit 1 Th. ricinusölsaurem Natrium 50proc. zusammen verflüssigt und hierauf mit 50 Th. Schwerspath innig vermengt. Es entsteht sofort ein Lack von grosser Intensität und feuriger, rother Farbe. An Stelle des obigen Farbstoffes kann auch die gleiche Gewichtsmenge des Farbstoffes Rohtoluidin-azo-phenol angewendet werden, wobei dann ein gelber Farblack entsteht.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 152 344) ersetzt man die verwendeten Azofarbstoffe durch höher schmelzende unter gleichzeitiger

Verwendung von Mitteln, welche mit diesen Farbstoffen auf dem Wasser- oder Dampfbad geschmolzene homogene Massen bilden. — 2 Th. des Farbstoffes Rohtoluidin-azo + β -Naphtol werden mit 1,5 Th. Anilin auf dem Wasserbad verflüssigt und alsdann innig vermengt mit einer Paste, welche aus 50 Th. Schwerspath und 10 Th. Wasser bereitet ist. Nach dem Trocknen hinterbleibt ein intensiv roth gefärbter Lack von ausgezeichneter Echtheit. — 2 Th. des Farbstoffes Anilin-azo + Phenol werden mit 3 Th. Natriumricinoleat auf dem Dampfbad zum Schmelzen gebracht. Die dunkelgelbe, dickflüssige Masse wird innig eingeführt in eine Paste von 50 Th. Schwerspath mit 10 Th. Wasser. Es hinterbleibt nach dem Trocknen der gelb gefärbte Lack.

Zur Herstellung von lichtechten Farblacken führen die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & C^p. (D. R. P. Nr. 152 552) den Monoazofarbstoff aus o-Amidobenzoësäure und 1-Naphtol-3.6-disulfosäure nach den bei der Pigmentfarbendarstellung üblichen Methoden in Farblacke über. — 6 Th. des in üblicher Weise durch Kuppeln der Diazoverbindung der o-Amidobenzoësäure mit 1-Naphtol-3.6-disulfosäure dargestellten Farbstoffes werden in 500 Th. Wasser gelöst. Diese Lösung lässt man darauf unter gutem Umrühren in eine Mischung einfließen, die durch sorgfältiges Anschlemmen von 10 Th. einer 10proc. Paste von Thonerdehydrat mit Wasser hergestellt ist. Das so erhaltene Gemisch wird mit einer 5proc. Chlorbaryumlösung bis zur Beendigung der Ausfällung des Farbstoffes versetzt. Der Niederschlag wird darauf filtrirt, ausgewaschen und getrocknet und der Lack in üblicher Weise fertig gemacht. Derselbe zeigt eine lebhafte rothe Nüance. — Man kann an Stelle des beschriebenen Verfahrens auch irgend eine andere der in der Pigmentfarbenfabrikation üblichen Lackbildungsmethoden anwenden.

Zur Herstellung lichtechter Farblacke führen dieselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 154 533) die Azofarbstoffe aus diazotirter Amidoazobenzoldisulfosäure und Naphtolsulfosäuren nach den bei der Pigmentfarbendarstellung üblichen Methoden in Farblacke über. 6 Th. des in üblicher Weise durch Kuppeln der Diazoverbindung der Amidoazobenzoldisulfosäure mit 2-Naphtol-3.6-disulfosäure dargestellten Farbstoffes werden in 500 Th. Wasser gelöst. Diese Lösung lässt man darauf unter gutem Rühren in eine Mischung einfließen, die durch sorgfältiges Anschlemmen von 10 Th. einer 10proc. Paste von Thonerdehydrat mit Wasser hergestellt ist. Das so erhaltene Gemisch wird darauf mit einer 5proc. Chlorbaryumlösung bis zur völligen Fällung des Farbstoffes versetzt. Der Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet und der Lack in der üblichen Weise fertig gemacht. Derselbe hat eine blautichig rothe Nüance. — In analoger Weise verfährt man bei Verwendung anderer als der oben erwähnten Azofarbstoffe. So liefern z. B. die entsprechenden Farbstoffe aus 2-Naphtol-6.8-disulfosäure und 2.8-Naphtolsulfosäure ein Roth, diejenigen aus 1-Naphtol-3.8-disulfosäure bez. 2-Naphtol-3.6.8-trisulfosäure ein blautichiges Roth. — Selbstverständlich kann man an Stelle des beschriebenen Verfahrens auch

irgend eine andere der in der Pigmentfarbenfabrikation üblichen Lackbildungsmethoden anwenden.

Zur Herstellung lichtechter Farblacke führen die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 154 668) den durch Kuppeln von tetrazotirtem Benzidin mit 2 Mol. 2.6-Naphtylaminsulfosäure erhältlichen Azofarbstoff nach den bei der Pigmentfarbendarstellung üblichen Methoden in Farblacke über. 15 Th. einer 20proc. Paste des Farbstoffes werden mit 100 Th. Wasser gut angeteigt. Man setzt 50 Th. einer 20proc. Chlorbaryumlösung hinzu, erwärmt einige Zeit und versetzt die Mischung darauf unter gutem Umrühren mit 100 Th. einer 10proc. Paste von Thonerdehydrat. Der Niederschlag wird darauf filtrirt, ausgewaschen und getrocknet und der Lack in üblicher Weise fertig gemacht. Selbstverständlich kann man auch irgend eine andere der in der Pigmentfarbenfabrikation üblichen Lackbildungsmethoden anwenden.

Zur Herstellung lichtechter Farblacke führen dieselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 156 004) den Monoazofarbstoff aus 1-Naphtylamin-3.8-disulfosäure einerseits und β -Naphtol andererseits nach den bei der Pigmentfarbenfabrikation üblichen Methoden in Farblacke über. 6 Th. des in üblicher Weise durch Kuppeln der Diazoverbindung aus 1-Naphtylamin-3.8-disulfosäure mit β -Naphtol hergestellten Monoazofarbstoffes werden in 500 Th. Wasser gelöst. Die Lösung lässt man darauf unter gutem Umrühren in eine Mischung einfließen, die durch sorgfältiges Anschlemmen von 10 Th. einer 10proc. Paste von Thonerdehydrat mit Wasser hergestellt ist. Das so erhaltene Gemisch wird mit einer 5proc. Chlorbaryumlösung bis zur Beendigung der Ausfällung des Farbstoffes versetzt. Der Niederschlag wird darauf filtrirt, ausgewaschen und getrocknet und der Lack in üblicher Weise fertig gemacht. Derselbe zeigt eine lebhafte rothe Nüance.

Zur Darstellung von lichtechten Farblacken führen dieselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 157 508) den durch Combination von diazotirter 2-Naphtylamin-3.6-disulfosäure mit 2-Naphtol-3.6-disulfosäure erhältlichen Monoazofarbstoff nach den bei der Pigmentfarbendarstellung üblichen Methoden in Farblacke über. 6 Th. des in üblicher Weise durch Kuppeln der Diazoverbindungen aus 30 Th. 2-Naphtylamin-3.6-disulfosäure mit 31 Th. 2-Naphtol-3.6-disulfosäure in alkalischer Lösung hergestellten Monoazofarbstoffes werden in Wasser gelöst und diese Lösung unter gutem Rühren zu einer Mischung gegeben, die durch sorgfältiges Anschlemmen von 10 Th. einer 10proc. Paste von Thonerdehydrat mit Wasser hergestellt worden ist. Zu dem so erhaltenen Gemisch wird darauf eine 5proc. Chlorbaryumlösung zugesetzt, bis der Farbstoff vollständig ausgefällt ist. Der Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und der Lack in üblicher Weise fertig gemacht. Derselbe zeigt eine schöne rothe Nüance und ist in Wasser unlöslich. — Man kann selbstverständlich auch andere der in der Pigmentfarbenfabrikation üblichen Lackbildungsmethoden anwenden.

Zur Darstellung blauer bis blauschwarzer Farblacke fällt K. Oehler (D. R. P. Nr. 148 506) den durch Behandeln von 2.5.7-Diazonaphtolsulfosäure mit Alkalien darstellbaren Farbstoff nach den bei der Lackfabrikation üblichen Fällungsmethoden aus. 24 Th. 2.5-Amidonaphtol-7-sulfosäure werden gelöst in 16 Th. Natronlauge 35° Bé. und 200 Th. Wasser und nach Zusatz von 26 Th. Schwefelsäure 66° Bé. mit einer 20proc. Lösung von 7,7 Th. Natriumnitrit diazotirt. Die so erhaltene Suspension der Diazoverbindung wird einfließen gelassen in eine kochende Lösung von 252 Th. kryst. Baryumhydroxyd ($\text{Ba}[\text{OH}]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) in 1200 Th. Wasser, und zwar so, dass die Temperatur nicht unter 90° fällt. Das hierdurch erhaltene Gemisch von Baryumsulfat, Baryumhydroxyd und Farbstoffbaryumsalz wird einfließen gelassen in eine kochende Lösung von 133 Th. kryst. Aluminiumsulfat in 1330 Th. Wasser. Dann wird der Lack in üblicher Weise fertig gemacht. — 239 Th. 2.5-Amidonaphtol-7-sulfosäure werden in 152 Th. Natronlauge 35° Bé. und 4 l Wasser gelöst, mit 570 Th. Salzsäure 20° Bé. wieder ausgefällt und mit einer 20proc. Lösung von 78 Th. Natriumnitrit diazotirt. Die Suspension der Diazoverbindung wird einfließen gelassen in eine kochende Lösung von 432 Th. calc. Soda und 120 Th. Aetznatron in 4 l Wasser und zwar so, dass die Mischung immer im Kochen bleibt. Der augenblicklich gebildete und völlig abgeschiedene Farbstoff wird alsdann abfiltrirt und am besten als Paste verwendet. — 40 Th. Paste des erhaltenen Farbstoffnatriumsalzes von 13,6 Proc. Gehalt werden mit 400 Th. Wasser aufgekocht und hierzu 40 Th. Schwerspath, angeteigt mit einer Lösung von 10 Th. Bleinitrit in 100 Th. Wasser, zugesetzt, dann abfiltrirt und fertig gemacht.

Zur Herstellung von Lacken aus Schwefelfarbstoffen versetzen die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 150 765) die Lösung der in bekannter Weise gereinigten Erdalkalimetallsalze der Schwefelfarbstoffe mit der Lösung eines geeigneten Metallsalzes unter vorheriger Zufügung oder gleichzeitiger Bildung eines Substrats, worauf das Bad bis zur vollständigen Bildung des Lacks erhitzt wird. Für blauen Lack werden 13,5 k Melanogenblau B in 250 l kochendem Wasser gelöst und gefällt mit 11 k Chlorbaryum, in 2 hl Wasser gelöst. Das Bad wird dann zum Kochen erhitzt, der Niederschlag zum Absetzen gebracht, alsdann durch Decantiren gewaschen, bis alle Verunreinigungen beseitigt sind. Dann wird die Lösung von 18 k Kaliumcarbonat in 180 l Wasser zugesetzt und gekocht; man lässt erkalten und setzt die Lösung von 29 k Aluminiumsulfat in 550 l Wasser zu; dann erhitzt man langsam auf etwa 80°, lässt absitzen, wäscht durch Decantiren, filtrirt, wäscht und trocknet. — Für schwarzen Lack wird der erhaltene Niederschlag aus 13,5 k Melanogenblau B und 11 k Baryumchlorid gekocht mit der Lösung von 2,3 k Kaliumcarbonat. Dann werden 12,5 k Aluminiumsulfat in Wasser gelöst und mit einer Lösung von 6,5 k Soda calc. gefällt. Der Niederschlag wird durch Decantiren gut gewaschen und der obigen Lösung zugesetzt.

Dann wird eine Lösung aus 1,4 k Kupfersulfat und 0,9 k Zinksulfat in 25 l Wasser, welche mit so viel Ammoniak versetzt wurden, bis der zuerst gebildete Niederschlag wieder ganz gelöst ist, zugefügt. Dann wird auf etwa 65° erhitzt, gewaschen, filtrirt und gepresst. — Für braunen Lack werden 13,5 k Thiogenbraun R gelöst in 250 l kochenden Wassers; man lässt die Lösung abkühlen und fällt sie mit einer Lösung von 9 k Baryumchlorid, 180 l Wasser. Der Niederschlag wird durch Decantiren gewaschen, bis alle löslichen Verunreinigungen entfernt sind. Dann wird eine Lösung von 16 k Kaliumcarbonat zugesetzt, zum Kochen erhitzt und abkühlen gelassen; dann wird eine Lösung von 24 k Aluminiumsulfat in 480 l Wasser zugesetzt; zuletzt wird eine Lösung, welche durch Auflösen von 1 k Kaliumbichromat in 10 l Wasser und durch nachträgliches Neutralisiren mit Ammoniak erhalten wird, zugefügt. Es wird zum Kochen erhitzt, durch Decantiren gewaschen, filtrirt und gepresst.

Zur Herstellung von Condensationsproducten aus dem Farbstoffe des Blauholzes und Formaldehyd lässt R. Lepetit (D. R. P. Nr. 155 630) Formaldehyd auf Hämatoxylin bez. Blauholzextract einwirken. Zur Darstellung aus Hämatoxylin wird beispielsweise 1 k Hämatoxylin in 10 l Wasser und 3 k 40proc. Formaldehyd gelöst, die Lösung zum Kochen erhitzt und unter Umrühren 2,5 k Salzsäure spec. Gew. 1,12 zufließen gelassen. Sobald keine Zunahme des entstandenen Niederschlages wahrnehmbar ist, d. h. nach etwa 10 Minuten, wird das Ganze rasch in 20 bis 30 l kaltes Wasser gegossen, wodurch die Bildung von sonst auftretenden harzigen Klümpchen vermieden wird. Man lässt 12 Stunden absitzen, wäscht mit kaltem Wasser bis zur neutralen Reaction, filtrirt und trocknet bei niedriger Temperatur. — Zur Darstellung aus Blauholzlösungen nimmt man am besten Auszüge, die durch Extraction bei 40 bis 50° hergestellt sind und direct oder durch Eindampfen auf ein spec. Gew. von etwa 1,035 bis 1,065 gebracht werden, und die man so lange in der Kälte stehen lässt, bis sie auf Zusatz von kaltem Wasser keine Trübung zeigen, als völlig frei von harzigen Substanzen sind. Man erwärmt beispielsweise 10 l einer solchen Blauholzabkochung auf 50 bis 70° und fügt unter Umrühren zuerst 1 l 40proc. Formaldehyd, dann 800 g Salzsäure (spec. Gew. 1,10 bis 1,14) hinzu; man lässt die Masse 12 Stunden stehen, wäscht den erhaltenen Niederschlag neutral aus, presst und trocknet denselben. — Statt Salzsäure kann eine äquivalente Menge Schwefelsäure genommen werden, man kann auch etwas mehr oder weniger Formaldehyd nehmen, als in den Beispielen angegeben; nimmt man weniger, so wird die Reaction verlangsamt oder man muss höher erhitzen; dabei fällt das Product etwas dunkler und weniger löslich aus. — Man kann die Einwirkung des Formaldehyds auf Hämatoxylin bez. Blauholzextract auch derartig ausführen, dass man in den angegebenen Beispielen keine Salzsäure bez. Mineralsäure verwendet. Die Lösung von Formaldehyd und Hämatoxylin bez. Blauholzabkochung wird 3 bis 5 Stunden lang in geschlossenem Gefässe

auf 110 bis 115° erhitzt, filtrirt, abgepresst, ausgewaschen und getrocknet. Das so gewonnene Product ist etwas dunkler als das unter Verwendung von Säure dargestellte und zeigt eine etwas geringere Löslichkeit.

Die Chemie der natürlichen Farbstoffe in den Jahren 1902 und 1903 besprechen H. Rupe und J. Demant (Z. Farben. 1904, 310).

Brasilin und Hämatoxylin besprechen J. Herzig und J. Pollak (Ber. deutsch. 1904, 631), — St. v. Kostanecki (Z. Farben. 1904, 4) die Constitution des Brasilins und des Hämatoxylin. — Derselbe (Ber. deutsch. 1904, 792 u. 2819) berichtet über Versuche zur Synthese gelber Pflanzenfarbstoffe.

Die Condensation der Cochenillesäure mit Bernsteinsäure versuchten C. Liebermann und H. Voswinkel (Ber. deutsch. 1904, 3344).

Die Werthbestimmung der in der Färberei verwendeten natürlichen Farbstoffe bespricht ausführlich v. Cochenhausen (Z. angew. 1904, 874).

Zur Herstellung von Russ leitet D. J. Ogilvy (D. R. P. Nr. 148 258) die russerzeugenden Flammen direct auf Wasserflächen, wodurch in Folge der Abkühlung der Flammen eine grössere Russabscheidung hervorgerufen wird. Da das Wasser den Russ von aus öligen Materialien erzeugten Flammen nur schwer annimmt, ist es zweckmässig, Lösungen von Hydroxyden und Carbonaten, der Alkalien, Chloriden, Essigsäure und essigsauren Alkalien, Kohlensäure, Zucker u. dgl. zu verwenden. In den meisten Fällen genügt eine Lösung von Natrium-

Fig. 12.

a'

hydroxyd, um ein sicheres und leichtes Absetzen des Russes auf der Wasseroberfläche zu erzielen. — Der Apparat für gasförmigen Kohlenwasserstoff ist mit einem Wasserzulaufbehälter a^1 (Fig. 12) versehen, von dem das Wasser über eine schiefe Ebene a^2 in ein Aufnahmegefäss a^3 geleitet wird.

In geeigneter Entfernung von der schiefen Ebene sind mit Brennern c versehene Gasröhren $b^1 b^2$ angebracht, von welchen die Flammen gegen das auf der Ebene a^2 abfliessende Wasser gerichtet sind, so dass sich der Kohlenstoff auf diesem niederschlägt, auf dem Wasser des Behälters a^3 sammelt und aus diesem durch Filtriren gewonnen werden kann.

II. Gruppe.

Kohlenhydrate, Nahrungsmittel.

Stärke, Verzuckerung.

Anbauversuche der deutschen Kartoffelculturstation. C. v. Eckenbrecher (Z. Spirit. 1904, Ergänzh.) berichtet eingehend über diese zahlreichen Versuche mit 20 verschiedenen Kartoffelsorten. Der höchste Stärkegehalt betrug 24,9 Proc., der mittlere 17,8 Proc. Der höchste Stärkeertrag auf 1 ha betrug 80,4 hk, der mittlere 45,6 hk. Als Stärkeproduzenten ersten Ranges zeichneten sich besonders „Irene“ und „Weisse Königin“ aus, durch welche im Mittel 52,8 und 52,1 hk Stärke pro Hektar erzeugt wurden. Ihnen stehen „Bund der Landwirthe“ und „Gastold“ mit einem mittleren Stärkeertrage von 51,1 hk nur wenig nach. Sehr hohe Stärkeerträge von 50,6 hk und 50,3 hk lieferten „Erna“, „Sas“, „Apollo“ und ebenso „Richters Imperator“ mit 49,9 hk und „Präsident Krüger“ mit 49,2 hk. Gute Speisekartoffeln sollen sich nicht zu schwer und vor allem gleichmässig kochen lassen und beim Kochen leicht platzen. Sie dürfen in gekochtem Zustande keinen irgendwie unangenehmen, strengen Geruch aufweisen. Das Fleisch soll ein lockeres Gefüge und zartes Aussehen zeigen und einen milden Geschmack haben. Hinsichtlich ihrer durchschnittlichen Eignung als Speisekartoffeln folgen die verschiedenen Sorten nach den Ergebnissen ihrer Prüfung in gekochtem Zustande wie folgt: Gelbfleischige Speisekartoffel, Weisse Königin, Dabersche, Ella, Halka, Mohort, Fürstin Hatzfeldt, Up to date, Erna, Sophie, Königin Carola, Irene, Werner.

Die Schwarzbeinigkeit und die mit ihr zusammenhängende Knollenfäule der Kartoffel beschreibt O. Appel in dem Flugblatt Nr. 28, 1904, des Kaiserlichen Gesundheitsamts, Biol. Abth. f. Land- und Forstwirtschaft und ihre Folgen auf die Haltbarkeit der eingemieteten Knollen. Die Krankheit wird durch Bakterien hervorgerufen.

Einmieten der Kartoffeln. O. Appel bespricht im dritten Heft des II. Bandes 1902 derselben Arbeiten die Resultate seiner vergleichenden Untersuchungen über das Einmieten der Kartoffeln.

Das Einblasen von Luft in Kartoffelmieten bespricht G. Heinzelmann (Z. Spirit. 1904, 76).

Die Sumpfkartoffel (*Solanum Commersonii* Dunal) kommt auf der Ostseite von Südamerika, in Uruguay, Argentinien und Südbrasilien vor, während die echte Kartoffel auf der Westseite, auf den Anden, Südchile bis Venezuela heimisch ist. Sie enthält nach Heinzelmann (Z. Spirit. 1904, 36) etwa 19 Proc. Stärke und wird durch 1½stündiges Kochen noch nicht weich; ob sie sich für deutsche Verhältnisse eignet, ist fraglich.

Schleuder für Stärkefabriken. F. Kaehl (D. R. P. Nr. 155 562) empfiehlt eine auf wagrechter Welle sitzende Schleuder, gekennzeichnet durch zwei im stumpfen Winkel zusammenstossende hohlkegelförmige Hälften, die mittels zweier in bekannter Weise durchbrochener Naben von verschieden grossem Durchmesser, von welchem die eine zur Zuführung des Schleudergutes und die andere, von einem Hohlring umgebene Nabe zur Fortleitung des abgeschiedenen Wassers dient, auf der nicht hohlen Antriebswelle befestigt sind.

Zum Reinigen von Rohstärkemilch empfiehlt R. Schrader (D. R. P. Nr. 149 020) eine Reihe hintereinander geschalteter, stark conisch gestalteter Centrifugalquirlbottiche, in welchen sich grosse Mitnehmerflügel schnell, z. B. mit einer Umdrehungszahl von 50 bis 200 in der Minute drehen, welchen die Rohstärkemilch von der einen und das Reinigungswasser von der anderen Seite zugeführt wird, so dass die Stärkemilch und das sich mit dem Fruchtwasser vermischende Reinigungswasser in entgegengesetzter Richtung die Reihe der Bottiche durchlaufen, und die Stärkemilch in jedem Bottich verdickt und nachher mit dem Ablaufwasser des Nachbarbottichs wieder verdünnt wird und den letzten Bottich in concentrirter Form verlässt. Die Anlage besteht aus einer Reihe hintereinander geschalteter Centrifugalquirlbottiche oder nicht rotirender Centrifugalapparate von stark conischer Gestalt, in welchen grosse Mitnehmerflügel sich drehen, wobei der erste Bottich die Rohstärkemilch in ununterbrochenem, selbstthätig regelbarem Zuflusse erhält, das ausgeschleuderte Fruchtwasser nach aussen abgibt und die vorgereinigte Stärkemilch zu dem folgenden Bottich weiterführt, welcher sein Ablaufwasser an den vorhergehenden und die von ihm gereinigte und durch die Centrifugalkraft verdickte Stärkemilch an den folgenden Bottich abgibt u. s. w., bis der letzte, welcher das Frischwasser empfängt, die gereinigte Stärke in geeigneter Verdickung zur weiteren Verarbeitung abgibt.

Zerkleinerungsapparate in Stärkefabriken. Nach E. Parow (Z. Spirit. 1904, 57) wurden an Pülpetrockensubstanz 3,59 bis 7,26 Proc. von den verwendeten Kartoffeln erhalten, von der Kartoffeltrockensubstanz 15,56 bis 27,29 Proc.

Schwefligsäure in der Stärkefabrikation. Schweflige Säure ist in der Kartoffelstärkefabrikation ein oft willkommenes Hilfsmittel, in der Maisstärkefabrikation ist sie geradezu unentbehrlich. Sie besitzt

in wässriger Lösung die Eigenschaft, Eiweiss und eiweissartige Substanzen sowie Zellgewebe aufzuquellen und zu lockern, so dass die Stärkekörner frei gelegt und leicht ausgewaschen werden können. Maisstärke, welcher nur geringe Mengen Eiweiss anhaften, setzt sich schlecht ab, strahlt schlecht und nimmt bei längerem Lagern, besonders in feuchten Räumen, muffigen Geruch an. Das Aufquellungsvermögen der einzelnen Maissorten und die damit verbundene Freilegung und Auswaschbarkeit der Stärkekörner ist sehr verschieden. Mixed-Mais, der die Stärke zum grossen Theile in Form weisser Klumpen und nur zum geringen Theile in der hornigen Hülle gelagert enthält, gibt die Stärke leichter ab als Plata-Mais; schwerer noch als dieser ist ungarischer und rumänischer Mais zu verarbeiten. Letztere Maissorten müssen lange Zeit in schwefligsaurem Wasser weichen, auch muss sich die Behandlung der Maismaische in den Rührbottichen auf die Dauer von mehreren Tagen erstrecken. Nur dann erhält man in Fabriken, bei denen ungarischer und rumänischer Mais des Preises wegen nur in Frage kommen kann, gute Ausbeuten bei guter Qualität. In solchen Fabriken ist der Verbrauch an schwefliger Säure natürlich grösser als dort, wo man leicht aufschliessbare Rohwaare hat. Vortheilhaft ist die Verwendung der flüssigen Schwefligsäure aus Blenderöstwerken. (Z. Spirit. 1904, 186 u. 214.)

Elektrolyse bei der Herstellung von Stärke. Nach E. Leconte (Elektrochem. 11, 113) werden bei dem von der Compagnie Electro-Sucrière in Paris angewendeten Verfahren die Stärkemehl enthaltenden Rohstoffe, Reis, Mais oder Kartoffeln, zunächst mit Natronlauge von verschiedenem Gehalt während längerer Zeit behandelt und dann, nachdem sie sorgfältig gewaschen und gemahlen sind, in pyramidenförmigen Gefässen, welche ihre Spitzen nach unten kehren, zwischen Aluminium- oder Zinkelektroden der Elektrolyse ausgesetzt. Die so erhaltene Stärke soll weiss und beinahe völlig rein und keimfrei sein.

Das specifische Gewicht der Stärke bestimmte H. T. Brown (Transact. Guin. 1904) mittels Toluol:

Wassergehalt der Stärke	Dichte
Proc.	der Stärke
0	1,5095
4,32	1,503
6,12	1,499
11,1	1,498
19,0	1,451

Kartoffelstärke enthält nach A. Fernbach (C. r. 138, 428) stets Phosphor. Es scheint, dass die leichten Körner einen an Phosphor reichen Kern besitzen, auf den sich allmählich zur Schaffung stärkekerer Körner phosphorfreie Stärkeschichten lagern.

Zur Herstellung löslicher Stärke schüttet H. Kind-scher (D. R. P. Nr. 149 588) in ein Fass 100 k Kartoffelmehl und lässt

Chlor einströmen, bis der noch freie Raum des Fasses mit Chlor gefüllt ist. Hierauf wird das Fass dicht verschlossen, umgelegt, einigemal hin und her gerollt, damit das Kartoffelmehl mit dem Chlor in Berührung kommt, und bleibt dann etwa 10 Stunden oder länger bei gewöhnlicher Temperatur liegen. Darauf wird sein Inhalt in ein grosses Oelbad geschüttet, das Chlor abgelüftet und die Masse unter stetigem Umrühren auf etwa 100° erhitzt. Wenn herausgenommene Proben sich in kochendem Wasser klar lösen, wird die lösliche Stärke herausgenommen und abkühlen gelassen.

Herstellung löslicher Stärke. Wird nach Bredt & Cp. (D. R. P. Nr. 156 148) Stärke mit einer wässerigen oder alkalischen Lösung eines Permanganats im Ueberschuss versetzt, so wird sie nach einer gewissen Zeitdauer in die in heissem Wasser lösliche Form übergeführt. Die Temperatur kann hierbei zwischen gewöhnlicher und einer der Verkleisterungsgrenze der Stärke nahen Temperatur (im Mittel 50°) gewählt werden. Im Verlaufe der Umwandlung scheidet sich Mangansuperoxyd aus, welches man nach Beendigung der Reaction in bekannter Art durch Säuren unter Zusatz eines Reductionsmittels, wie z. B. Bisulfit, Oxalsäure, Formaldehyd u. s. w., in Lösung bringt. — Es werden z. B. 100 k Stärkesubstanz, z. B. Kartoffelmehl, in einem mit Bleiblech ausgekleideten Holzbottich mit 130 k einer 2proc. Lösung von Kaliumpermanganat versetzt und die Aufschlammung unter häufigem Umrühren etwa 12 Stunden stehen gelassen. Die Temperatur soll hierbei am besten 45° betragen. Allmählich scheidet sich ein Niederschlag von Mangansuperoxyd aus, welcher nach Beendigung der Reaction dadurch entfernt wird, dass man die Aufschlammung mit Schwefelsäure ansäuert und mit Bisulfitlösung entfärbt. Die Stärke wird nunmehr durch Waschen mit Wasser von der Säure und den Mangansalzen befreit und bei niedriger Temperatur getrocknet. Bei Anwendung grösserer Mengen von Kaliumpermanganat, z. B. 130 k einer 3proc. Lösung, ist die Reaction in kürzerer Zeit beendet, wogegen bei Anwendung von weniger Permanganat, also etwa 130 k einer 1proc. Lösung, die Aufschliessung langsamer und unvollkommener erfolgt. — 100 k Kartoffelmehl werden mit 130 k einer Aetznatronlösung von 0,8 Proc. NaOH aufgeschlämmt, wobei die Temperatur etwa 30° betragen soll. Hierauf werden der Aufschlammung 35 k einer 8proc. Kaliumpermanganatlösung hinzugefügt. Nach 12 Stunden, während welcher Zeit die Aufschlammung einigemal durchgerührt werden soll, ist die Reaction beendet. Es wird alsdann weiter so verfahren, wie im 1. Beispiel angegeben. Diese Verhältnisse gelten auch für andere Stärkearten; ebenso kann man an Stelle von Kaliumpermanganat selbstverständlich auch andere Permanganate, wie Natriumpermanganat oder Calciumpermanganat, in äquivalenten Mengen verwenden. — Die lösliche Stärke färbt sich in wässriger Lösung mit Jodtinctur tiefblau, ohne einen Niederschlag von ungelöster Jodstärke abzusetzen. Die lösliche Stärke ist frei von Dextrin und Zuckerarten, sie besitzt eine neutrale Reaction und ist nicht hygroskopisch. Ihre Lösung dringt leicht

in die Textilfaser ein und erzeugt nach dem Trocknen eine sehr kräftige, elastische und glänzende Appretur, die durch feuchte Luft nicht verschwindet, was bekanntlich bei Anwendung von Dextrin u. dgl. der Fall ist.

Zur Herstellung löslicher Stärke mittels flüchtiger organischer Säure erhitzt E. Blumer (D. R. P. Nr. 137 330) die Stärke mit etwa 1 Proc. einer flüchtigen organischen Säure, z. B. Ameisensäure oder Essigsäure, in einem mit Doppelwand, Rührwerk und Destillirhaube versehenen Kessel allmählich während 5 bis 6 Stunden auf 115° und entfernt dann durch Abdestilliren die überschüssige Säure, welche wiedergewonnen und zu einer neuen Operation verwendet wird. Am Ende der Darstellung muss eine Probe der Stärke sich im Wasser bei 60 bis 70° völlig klar lösen, aber mit Jodlösung noch die Reaction der Stärke geben.

Die letzten Abbauprodukte der Stärke bei den Hydrolyisationsprocessen untersuchte F. Grütter (Z. angew. 1904, 1170):

Abbau mit Diastase	Abbau mit Oxalsäure
Achroodextrin I	Achroodextrin I
Maltodextrin α	Achroodextrin II
Maltodextrin β	Maltodextrin γ
Maltose	Maltose
(Dextrose)	Dextrose
?	(Lävulose)

Wahrscheinlich stimmen die in beiden Fällen entstehenden Dextrine mit Ausnahme der letzten überein. Diese dagegen unterscheiden sich nicht nur durch Constanten, sondern auch durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Diastase. Doch scheint nicht, dass die im Schema durchgeführte Trennung wirklich besteht; während beider Prozesse werden sich wohl stets, nur in verschiedenen Mengen, beide Dextrine bilden. So weist die Erfahrung, dass die Stärke durch Diastase zuweilen sehr unvollkommen, zuweilen aber fast völlig in Maltose umgewandelt wird, ferner das verschiedene Verhalten der verschiedenen „Isomaltose“-Präparate gegen Malzauszug darauf hin, dass oftmals auch bei diesem Process nicht das Maltodextrin β , sondern das widerstandsfähigere Maltodextrin γ die Hauptrolle als unterstes Dextrin spielt.

Rückbildung und Verzuckerung des Stärkekleisters. L. Maquenne (C. r. 137, 797; 138, 213) zeigt, dass Stärkekleister eine Rückbildung zu Amylocellulose erfährt, welche nicht mehr durch Aliastase verzuckerbar ist. Frischer Stärkekleister enthält nur Spuren von Amylocellulose, eine grössere Menge aber schon eine Stunde nach der Bereitung. Bei längerem Stehen erhöht sich die Menge der Amylocellulose weiter. Daraus folgt, dass man, wenigstens bei der Kartoffelstärke, um einen gänzlich verzuckerbaren Kleister zu bekommen, so rasch als möglich

arbeiten soll, so dass zwischen der Herausnahme des Kleisters aus dem Autoclaven und dem Zusatz des Malzauszuges nur einige Minuten verstreichen. Die Amylocellulose ist keine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemenge mehrerer Producte von verschiedenem Condensationsgrad, welche die Eigenschaft haben, dass sie sich mit Jod nicht mehr färben, und dass sie sich gegen die lösende Wirkung der Diastase verschieden widerstandsfähig verhalten. (Vgl. Z. Spirit. 1904, 289.)

Wirkung der Diastase auf Kartoffelstärke. Nach Davis und Ling (J. Soc. 1904, 16) wird eine Diastaselösung beim Erwärmen über 55° dahin verändert, dass bei der Einwirkung derselben auf Stärkekleister auch Dextrose gebildet wird; am meisten Dextrose bildet eine Diastase, deren Lösung auf 60 bis 70° erhitzt war. Jenseits dieser Temperatur ist die Schwächung des Enzyms eine so schnelle, dass zur Erzielung derselben Reactionswirkung viel grössere Mengen Diastaselösung erforderlich sind zur Erzeugung von Dextrose, besonders wenn die Erhitzung längere Zeit angedauert hatte. Nichtsdestoweniger tritt dieser Zucker auf bei Diastaselösungen, die bis 78° und wohl auch noch höher erwärmt worden waren. Die Dextrosemenge nahm wieder ab, wenn man das Verzuckerungsgemisch noch über den Zeitpunkt hinaus auf der Verzuckerungstemperatur hielt, zu welchem die grösste Menge Dextrose gebildet war; auf diese condensirende Wirkung des Enzyms mag es auch zurückzuführen sein, dass man gelegentlich keine Dextrose unter den Verzuckerungsproducten findet.

Hydrolyse der Stärke durch Diastase. Nach J. S. Tord (Transact. Soc. 1904, 930) gilt das Kjeldahl'sche Proportionalitätsgesetz auch für lufttrockenes Malz.

Isomaltose. Nach H. Ost (Z. angew. 1904, 1663) entsteht bei der gemässigten Hydrolyse der Stärke durch Oxalsäure neben Dextrose und Dextrinen viel Maltose als Zwischenproduct; eine „Isomaltose Lintner“ tritt dabei ebenso wenig auf wie bei der Hydrolyse der Stärke durch Diastase. Die Producte von $[\alpha]_D = +140^\circ$ und Red. 80 bis 84 Proc. bestehen aus Maltose mit beigemengten leicht löslichen Dextrinen und Nichtzuckerstoffen.

Stärkeverzuckerung. J. O'Sullivan (J. Chemical 1904, 616) versetzte bei 97° verkleisterte Stärke mit Malzauszug bei 65°; nach zweistündiger Verzuckerungsdauer wurde gefunden:

Stärke von	Maltose	Dextrin
Kartoffeln	50,11 Proc.	49,89 Proc.
Malz	74,86 „	25,14 „
Gerste I	76,00 „	24,00 „
Gerste II	75,85 „	24,15 „
Mais	75,20 „	24,80 „
Reis	70,19 „	29,81 „

Hydrolyse von Maltose und Dextrin. Während nach W. A. Noyes (J. Amer. 1904, 266) Glykose selbst in ihrem Reduktionsvermögen durch Erhitzen mit einer 25proc. Salzsäurelösung kaum an-

gegriffen wird, wird bei den durch die Hydrolyse von Maltose gebildeten Producten nach etwa 1 Std. bei 100° oder nach etwa 20 oder 30 Min. bei 111° ein Höchstreductionsvermögen erreicht. Weiteres Erhitzen verursacht beträchtliche Abnahme im Reductionsvermögen. Sein Maximum entspricht einer Hydrolyse von 96 bis 98 Proc. Der Hydrolysebetrag für Dextrin ist etwa halb so gross wie für Maltose. Dextrin zeigt denselben Rückgang in der Reaction, den man für Maltose bei 100° findet; die Hydrolyse erreicht 90 Proc. in 1 Std. Das Reductionsvermögen der durch Einwirkung von Malzextract auf Stärke erhaltenen Producte weist auf eine Zusammensetzung von 74 bis 78 Proc. Maltose und 26 bis 22 Proc. Dextrin hin. Das Maximum der Reductionswirkung wird praktisch bei 100° in 1 Std. erreicht. Durch directe Behandlung von Maisstärke mit Salzsäure (2,5proc.) in einer 0,5proc. Lösung wurde eine Hydrolyse von 97 Proc. in 1 Std. und von 98 Proc. in 4 Std. erhalten.

Die Brauchbarkeit von Stärkesirupen, welche mittels Salzsäure invertirt sind, betont E. Preuss (Z. Spirit. 1904, 478); ihm lagen mit Salzsäure invertirte Stärkesirupe vor, die von Bonbonfabrikanten als Muster bezüglich guter Verarbeitung, besonders was helle Kochprobe und Zusatzfähigkeit anbetrifft, bezeichnet wurden. Von den vorzüglichen Eigenschaften derartiger Bonbons konnte man sich auf der letzten Ausstellung für Kartoffelverwerthung in Berlin überzeugen. Bei der Inversion mittels Salzsäure ist es selbstverständlich erforderlich, das Abstumpfen derselben nicht mittels Schlemmkreide zu bewirken, wodurch Chlorcalcium in den Sirup gelangen würde, sondern ausschliesslich mittels Soda.

Untersuchung von Stärkesirupen. Nach A. Rössing (Z. öffentl. 1904, Hft. 1) ist bei Untersuchung von Dextrinen die alte Inversionsmethode unzulänglich. Zur Untersuchung von Stärkesirupen empfiehlt er die Bestimmung des directen Reductionsvermögens, desgl. nach Behandlung mit Barytwasser und des Reductionsvermögens nach Inversion, immer auf Dextrose berechnet. Sieben Stärkesirupe ergaben so:

Spec. Gew. bei 17,5°	Grade Brix	Wasser	Asche	Dextrose	Dextrin	Summe
1,4420	83,8	16,2	0,31	28,20	55,43	100,13
1,4327	82,5	17,5	0,76	34,10	47,62	99,98
1,4440	84,2	15,8	0,30	34,36	49,70	100,16
1,4375	83,2	16,8	0,28	30,43	52,33	99,84
1,4398	83,5	16,5	0,24	37,44	45,81	99,99
1,4472	84,6	15,4	0,31	34,87	46,71	99,94
1,4339	82,7	17,3	0,15	39,30	43,20	99,95

Die Stärkebestimmung durch Hydrolyse mittels Salzsäure bespricht Parow (Z. Spirit. 1904, 171). Nach Rössing werden 2 g Stärkemehl mit 100 cc Wasser verkleistert und mit 15 cc rauchender Salzsäure (spec. Gew. 1,19) 2 Stunden lang in siedendem Wasser am Rückflusskühler erhitzt; nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit annähernd neutralisirt, auf 250 cc aufgefüllt und, wenn nöthig, filtrirt. 25 cc davon (= 0,2 g) werden zur Bestimmung der Dextrose angewendet; die für Dextrose gefundenen Zahlenwerthe werden durch Multiplication

mit 0,93 auf Stärke umgerechnet. Parow hat fünf reine Stärkesorten untersucht. Die Zusammensetzung dieser Stärkesorten, bei denen die Stärke aus der Differenz berechnet wurde, war folgende:

	Weizen- stärke	Kartoffel- stärke	Reis- stärke	Mais- stärke	Maranta- stärke
Wasser	13,60	17,60	13,74	11,92	14,94
Asche	0,08	0,26	0,88	0,14	0,14
Eiweissstoffe	0,34	0,12	0,28	0,13	0,12
Cellulose	0,13	0,03	0,53	0,04	0,43
Fett	0,17	0,07	0,11	0,09	0,09
Stärke (berechnet) . .	85,68	81,92	84,46	87,68	84,28

Den aus der Differenz berechneten Stärkeprocenten stehen die nach Rössing mit Anwendung des Factors 0,93 erhaltenen Zahlenwerthe am nächsten.

Die Bestimmung des Zuckergehaltes in Stärkesirupen durch Polarisation verwirft E. Preuss (Z. Spirit. 1904, 137 u. 177); L. Günther (das. S. 146) vertheidigt sie.

Zur Herstellung von Holzzucker werden nach M. Ewen und G. Tomlinson (Franz. Pat. Nr. 343 006) 100 Th. Sägespäne mit 3 Th. Schwefligsäure und 30 Th. Wasser auf 120 bis 160° erwärmt.

Stärkezuckergewinnung im deutschen Zollgebiete im Betriebsjahre 1903/1904 (in hk = 100 k):

Staaten und Verwaltungsbezirke	Zahl der im Betrieb gewesenen Stärke- zucker- fabriken	Stärke- zucker in fester Form	Darunter krystalli- sirter Stärke- zucker, nament- lich in Form von Brotten, Platten u. dgl.	Stärke- zucker- sirup	Ausser- dem Zucker- farben
Prov. Brandenburg . .	10	56 155	—	213 609	30 495
„ Pommern	2	5 749	—	33 497	996
„ Posen	5	1 515	—	101 639	2 541
„ Schlesien	3	1 229	511	35 490	1 184
„ Sachsen	3	284	280	52 853	432
Zusammen Preussen	23	64 932	791	437 088	35 648
Baden, Hessen u. Elsass- Lothringen	3	6 476	—	4 713	—
Mecklenburg	2	3 643	—	27 660	—
zusammen 1903/1904 im Zollgebiet	28	75 051	791	469 461	35 648
dagegen 1902/1903	28	96 170	1418	591 263	40 185

Stärkezucker in Oesterreich:

	1902/03	1901/02
Stärkezucker (Krümel-, Trauben- und Kartoffelzucker)		
in flüssigem Zustande	107 883,98 hk	100 616,96 hk
in festem Zustande	8 350,55	8 322,17
Malzzucker (Maltose)	6 510,20	2 874,82
Zuckercolour	2 096,81	2 417,95

Die Stärkezuckergewinnung betrug in Frankreich

im Betriebsjahre 1903/04	243 666 hk
„ „ 1902/03	284 547
„ „ 1901/02	279 073

In den Vereinigten Staaten waren im letzten Geschäftsjahre 124 Stärkefabriken in Betrieb, welche zusammen 297 803 139 Pfund (à 0,45 k) Stärke erzeugten, und zwar:

aus Mais	247 051 395 Pfund
„ Kartoffeln	33 941 826 „
„ Weizen	16 046 569 „
„ stärkehaltigen Wurzeln etwa	745 000 „

Rübenzucker.

Rübenbau. Rübensamen. Briem (Oesterr. Zucker. 1904, 351) empfiehlt grossknäuligen Rübensamen. Die sog. revidirten Normen sind irreführend.

Den Einfluss des Betains und der Amine auf die Vegetation der Zuckerrübe untersuchten K. Andrlík und Stanek (Z. Böhmen 28, 291). Es wurde festgestellt, dass in stickstoffreichen Böden weder Betaïn noch Amine in grösseren Gaben auf zur Zuckergewinnung bestimmte Rübe günstig eingewirkt haben, doch wirkten die Amine nicht giftig und die Rübe vegetirte im Ganzen gut, Betaïn hat sogar auf das Wachsthum günstig gewirkt.

Den Einfluss der Witterung auf die Zuckerrübe bespricht F. Moravec (Z. Böhmen 29, 84). — Den Nährstoffverbrauch der Zuckerrübe untersuchten M. Hoffmann (Z. Zucker. 1904, 1) und Wilfarth (das. S. 939).

Zur Erhöhung des Zuckergehaltes der Rübe empfiehlt H. Plahn (Centr. Zucker. 1904, 675) die Rüben nicht sofort zu köpfen.

Den Einfluss der Lichtfarbe auf das Wachsthum der Zuckerrübe untersuchten F. Strohmeyer und A. Stift (Oesterr. Zucker. 1904, 17), desgl. die Rübensamenzucht mittels Stecklingen (das. S. 819).

Zum Vertilgen von Pflanzenschädlingen, insbesondere Nematoden bei Hackfrüchten, begiesst W. Thormeyer (D. R. P. Nr. 151 690) die jungen Pflanzen während ihrer Entwicklungsperiode mit dem wässerigen Auszuge schwefelallylhaltiger Pflanzen.

Die Wirkung der Nematoden auf Ertrag und Zusammensetzung der Zuckerrüben bespricht G. Wimmer (Z. angew. 1904, 1719),

F. Krüger (Z. Zucker. 1904, 1223) den Gürtelschorf der Zuckerrübe, H. Hollrung (das. S. 465) die Krankheiten der Zuckerrüben, A. Stift (Oesterr. Zucker. 1904, 52) die im Jahre 1903 beobachteten Schädiger und Krankheiten der Zuckerrübe.

Die Keimlingskrankheiten der Zucker- und Runkelrüben untersuchten L. Hiltner und L. Peters („Arb. a. d. biol. Abth. f. Land- und Forstwirtschaft a. K. Gesundheitsamte“, 4, S. 207).

Die Krankheit der Zuckerrübe in Böhmen durch den Pilz *Cercospora beticola* bespricht F. Bubak (Z. Böhmen 28, 342), desgl. die Vernichtung von Wurzelbrand, — H. Uzel (das. 29, 1) die Blasenfüsse auf den Zuckerrüben in Böhmen.

Durch das Gefrieren der Zuckerrüben wird nach F. Strohmmer und A. Stift (Oesterr. Zucker. 1904, 831) Saccharose weder zerstört noch neugebildet und daher der Rohrzuckergehalt der Rüben nicht geändert. Es findet auch keine Neubildung von Invertzucker statt. Dagegen werden Bestandtheile des Rübenmarkes unter Bildung saurer Producte wasserlöslich gemacht, wodurch der Nichtzuckergehalt des Saftes eine Erhöhung erfährt. Die Steigerung des Säuregehaltes bedingt auch eine Steigerung der Inversionsgefahr des Rohrzuckers bei der Verarbeitung solcher Rüben. — Gefrorene Rüben sind als solche oder im aufgethauten Zustande, wenn die Rüben vorher nicht zugleich erfroren waren, gegenüber ungefrorenen Rüben gleicher Art als ein in seinem fabrikativen Werthe mehr oder weniger vermindertes, aber in der Zuckerfabrikation noch verarbeitungsfähiges Rohmaterial zu betrachten. Erfrorene Rüben erlangen dagegen im aufgethauten Zustande bald eine derartige Beschaffenheit, dass sie für eine rentable Verarbeitung im Zuckerfabriksbetriebe ungeeignet werden.

Saftgewinnung. Rübenwäsche von O. Droz (D. R. P. Nr. 147 128), H. Judenberg (D. R. P. Nr. 147 728), H. Koran (D. R. P. Nr. 155 224), O. Gieser (D. R. P. Nr. 149 053).

Rübenschnitzelmaschinen von L. Lorenz (D. R. P. Nr. 146 545, 148 084, 148 353), W. Köllmann (D. R. P. Nr. 149 587).

Der Diffuseurverschluss von H. Judenberg (D. R. P. Nr. 146 044) ist dadurch gekennzeichnet, dass der Deckel und der ihn anpressende Druckhebel auf gemeinsamer Achse angeordnet sind und die Antriebskurbel mit dem Druckhebel verbunden ist.

Das Diffusionsverfahren von H. Schulze (D. R. P. Nr. 151 007) ist dadurch gekennzeichnet, dass der Saft einen Kreislauf vom Diffuseur, welcher oben mit der Atmosphäre in Verbindung gesetzt ist, durch den zugehörigen Calorisator und zurück macht, und zwar lediglich mit Hilfe des Auftriebes durch Wärmezufuhr im Calorisator oder Standrohr, u. U. gleichzeitig in zwei oder mehreren Diffuseuren.

Wiederbenutzung der Diffusionsabwässer. Nach F. Berndal (D. R. P. Nr. 147 443) findet eine Abscheidung der Schnitzelreste, Fasern u. s. w. aus den Abwässern, z. B. durch Filtration, und eine

zweckentsprechende Trennung der Abwässer sowohl voneinander als auch von dem noch nöthigen frischen Wasser, u. zw. ihrem Zuckergehalte nach statt; als Einmaischwasser wird vor allem das ganze Presswasser und der grössere Theil des gebrauchten Druckwassers und als Druckwasser der noch übrig bleibende Theil des gebrauchten Druckwassers unter Ergänzung der fehlenden Menge durch frisches Wasser verwendet. Dadurch, dass das Einmaischwasser in der Batterie verbleibt und im späteren Verlaufe des Betriebes als Diffussionsaft ausscheidet, und dass nur der kleine Theil des gebrauchten Druckwassers mit dem frischen Wasser als Druckwasser verarbeitet wird, tritt eine solche Verdünnung des an und für sich schon zuckerarmen gebrauchten Druckwassers ein, dass eine schnelle und zu grosse Anreicherung desselben an Zucker vermieden wird, zumal wenn auch noch dafür gesorgt wird, dass beim Abdrücken als Druckwasser unter möglichster Vermeidung von Vermischung zuerst das noch verbliebene gebrauchte Druckwasser verwendet wird und alsdann erst reines, frisches Wasser. Auf diese Weise gelangt noch ein grosser Procentsatz des gebrauchten Druckwassers als Druckwasser in den vorletzten Diffuseur und ist dann der mit dem frischen Wasser wieder aus dem abgehangenen Diffuseur ausschliessende Theil des gebrauchten Druckwassers verschwindend klein und somit der Zuckergehalt dieses Gemisches entsprechend gering. (Vgl. auch Sucr. ind. 1904, 177.)

Die Wiederverwerthung des Diffusionsabwassers bespricht G. Frerichs (Centr. Zucker. 1904, 177). Das Diffusionsabwasser enthält Stoffe, welche sowohl auf chemischem als auch auf anderem Wege äusserst schwierig zu beseitigen sind, namentlich noch Zucker und stickstoffhaltige organische Substanzen enthalten. In der Zuckerfabrik Wendessen wird dasselbe wieder zur Diffusion verwendet. Für die Reinigung des gesamten Zuckerfabrikabwassers ist die Berieselung¹⁾ zu empfehlen.

Verluste bei der Diffusion. Nach P. Herrmann (Centr. Zucker. 1904, 1142) können unbestimmbare Verluste in der Diffusion unter normalen Verhältnissen nur in geringer Höhe vorkommen. Bei ungenügender Arbeitsweise, nämlich bei zu langer Dauer der Diffusion bei gleichzeitig zu niedriger Temperatur, wie dies aber eigentlich nur in Folge von Betriebsstockungen vorkommen kann, oder unter besonders ungünstigen Verhältnissen, wenn inficirtes Druckwasser verwendet werden muss, oder wenn die Rüben sich nur unvollständig durch Waschen reinigen lassen, können allerdings vielleicht Zuckerverluste entstehen durch die Thätigkeit von Mikroorganismen, welche die normale Höhe von 0,10 bis 0,20 Proc. übersteigen können. — Gonnermann (das. S. 1261) macht Bemerkungen dazu.

1) Vgl. F. Fischer: Das Wasser, seine Verwendung, Reinigung und Beurtheilung mit besonderer Berücksichtigung der gewerblichen Abwässer und der Flussverunreinigung, 3. Aufl., S. 326 (Berlin 1902).

Formalin in der Diffussion. Nach Friedrich (Z. Zucker. 1904, 139 u. 289) werden durch Formalin auch die nicht coagulirbaren Eiweissstoffe, welche sonst in den Saft übergehen, gefällt, so dass der Saft reiner, die Schnitzel werthvoller werden. Die Schnitzel werden sterilisirt, die Gährungen hören auf, so dass keine Zuckerverluste in den letzten Gefässen mehr auftreten können. Durch die höhere Reinheit des abgezogenen Saftes bedingt, ergibt sich eine geringere Anwendung an Kalk. Bei der Arbeit konnte in einer Fabrik bis auf $\frac{3}{4}$ Proc. heruntergegangen werden.

Zur Gewinnung von concentrirtem Saft aus theilweise oder völlig getrockneten Rübenschnitzeln oder Schnitzeln anderer zuckerhaltiger Pflanzen werden nach J. C. F. Lafeuille (D. R. P. Nr. 147576) die Schnitzel in einen als Extractionsapparat dienenden, mit Wasser gefüllten Behälter, welcher im Umlauf des Betriebes zum Theil bereits Zucker aufgenommen hat, derart eingeführt, dass sie zunächst mit den zuckerreichsten und dann entsprechend ihrer Erschöpfung und dem sich hieraus ergebenden Auftrieb der Schnitzel mit immer zuckerärmeren Schichten der sich zu den Schnitzeln in entgegengesetzter Richtung bewegendenden Flüssigkeit, in der Nähe des Flüssigkeitsspiegels aber mit reinem Wasser in Berührung kommen.

Die ununterbrochene Pressdiffusion von Hyros-Rak (J. 1903, 228) bewährt sich nach Hyros (Oesterr. Zucker. 1904, 360) in einer Versuchsfabrik (vgl. Z. Böhmen 28, 549). — K. Andrlík und V. Stanek (Z. Böhmen 28, 573) berichten günstig über einen Versuch an der Versuchsanlage in Böhm. Brod:

Zusammensetzung der gezogenen Proben.

	Frische Schnitte	Ausgelaugte Schnitte		Diffusionsaft	
		gewöhnl. Diffusion	Hýroš- Rak	gewöhnl. Diffusion	Hýroš- Rak
Trockensubstanz . . .	23,85	6,79	21,94	15,00	18,20
Zucker	16,50	0,23	1,90	13,50	16,56
Rohasche	0,790	0,397	1,41	0,328	0,423
Gesamtstickstoff . . .	0,166	0,086	0,254	0,078	0,094
Eiweissstickstoff . . .	0,095	0,076	0,238	0,013	0,021
Invertzucker	0,130	—	—	0,129	0,146
K ₂ O	0,223	0,047	0,255	0,142	0,178
Na ₂ O	0,043	0,023	0,075	0,015	0,018
CaO	0,086	0,084	0,187	0,012	0,019
MgO	0,043	0,016	0,063	0,026	0,027
(FeAl) ₂ O ₃	0,044	0,016	0,095	0,007	0,017
P ₂ O ₅	0,087	0,018	0,059	0,058	0,070
SO ₃	0,032	0,013	0,070	0,019	0,023
Cl	0,009	0,002	0,007	0,006	0,0076

Verhalten von Rübenschnitten in Wasser von höheren Temperaturen. Nach K. Kroemer (Centr. Zucker. 1904, 284) geben unterhalb 60 bis 70° Rübenschnitzel von 1 mm Dicke an Wasser im Wesentlichen nur den Zucker der durch das Messer verletzten Zellen ab. Die lebenden unversehrten Zellen nehmen bei diesen Temperaturen vermuthlich Wasser von aussen auf, ohne Zucker austreten zu lassen. Die Intercellulargänge des Rübengewebes bleiben unterhalb 60 bis 70° mit Luft gefüllt. Bei 60 bis 70° sterben die Plasmaschläuche der Rübenzellen nach wenigen Minuten ab und in Folge dessen tritt der zuckerhaltige Zellsaft aus den Zellen aus und strömt zum Theil in die Intercellularen, aus denen das erhitzte Wasser die Luft verdrängt hat. Von den untereinander in Verbindung stehenden Intercellulargängen aus kann der Zucker durch das Diffusionswasser direct ausgewaschen werden. Ebenso wie Temperaturen von 60 bis 70° wirken Temperaturen von 70 bis 100° auf die Zellen der Rübe. Eine merkbare Dehnung der Rübenzellen tritt in bis auf 100° erhitztem Wasser nicht ein. Eine merkliche Veränderung der Cellulosewände der Rübenzellen bewirkt bis auf 100° erhitztes Wasser nicht.

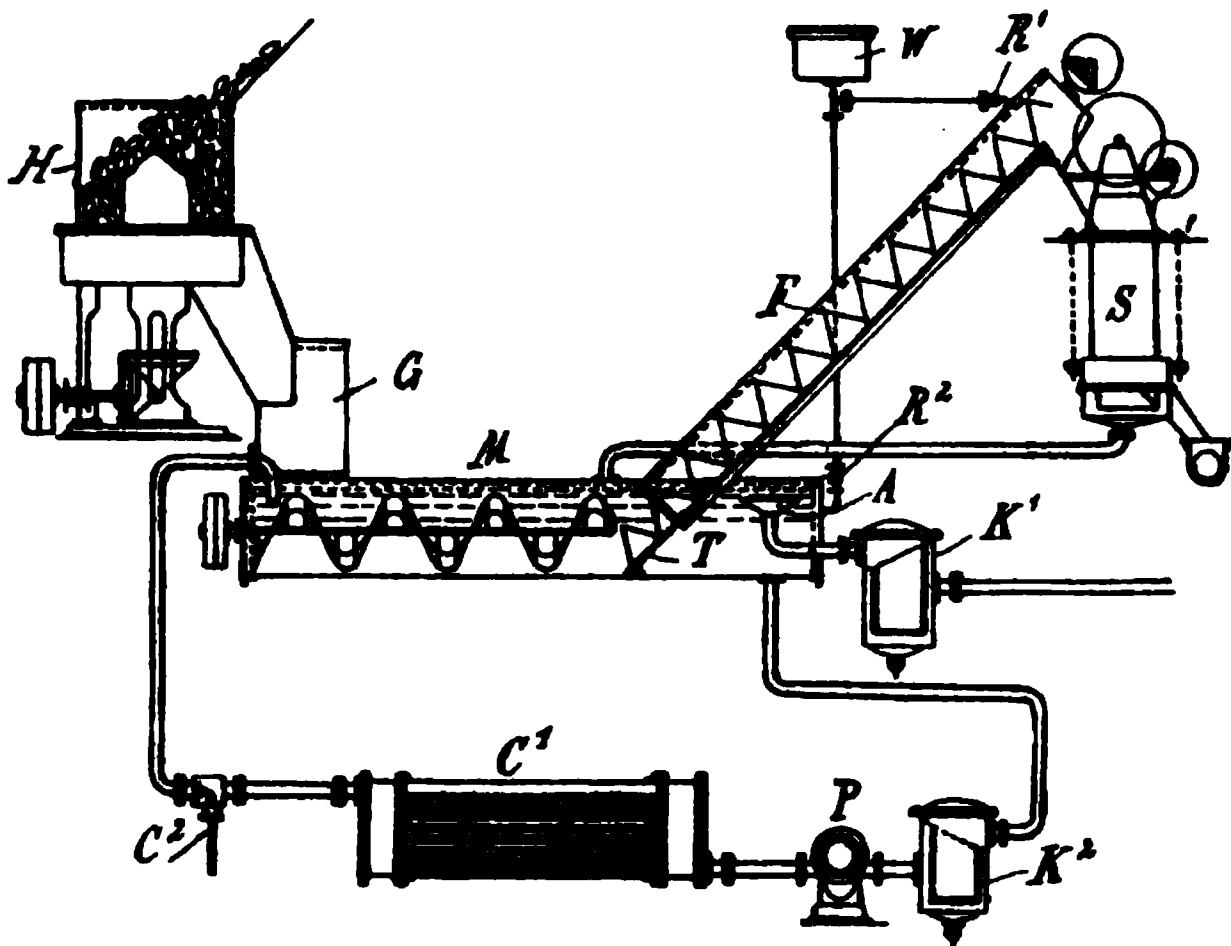
Zur Gewinnung von Zucker mittels Elektrizität will B. Schwerin (D. R. P. Nr. 148 971) das Verfahren des Pat. 124 430 (J. 1901, 285) dahin ändern, dass er am durchlässigen negativen Pol eine Schicht von Kohle verwendet, welche nur schwach zu sein braucht und sich zwischen Drahtgaze und Material befindet. In einem oben offenen, rechteckigen Kasten aus nichtleitendem Material, der am Boden mit einem Ausfluss versehen ist, ist unterhalb der oberen Kante von Trägern gehalten, die negative Elektrode aus Drahtgaze angebracht und diese mit der zwischen Filtertüchern befindlichen Kohlschicht belegt. Auf die so belegte Elektrode ist ein oben und unten offener Rahmen aus nichtleitendem Material, der dicht in den Kasten passt, gesetzt, so dass er die Elektrode und ihren Kohlenbelag festklemmt. Der Rahmen wird mit dem zuckerhaltigen Material, z. B. Rübenbrei, bis zu einigem Abstände von der oberen Kante gefüllt; die Füllung wird mit einem Filtertuch bedeckt, letzteres mit Wasser beschichtet, in welchem z. B. feinst zertheiltes Magnesiumhydrat suspendirt ist, und in diese Wasserschicht die positive Elektrode möglichst wagrecht eingehängt. Um das in das zu behandelnde Material eindringende Wasser bequem ersetzen zu können, ist darüber eine Wasserleitung o. dgl. mit Ausflusshahn angeordnet. Wird der Strom angestellt, so erfolgen nebeneinanderlaufend die Vorgänge der Elektrolyse der elektrolytisch dissociirbaren Bestandtheile des Saftes (Salze u. s. w.) und die Elektroendosmose der elektrolytisch nicht dissociirbaren gelösten Bestandtheile (Zucker, Eiweissstoffe), wobei an der negativen Elektrode in Folge des Einflusses der Kohlschicht die Eiweissstoffe zurückgehalten werden und in Folge dessen die Zuckerlösung frei von Eiweissstoffen unter Aufnahme der an der negativen Elektrode frei gewordenen Alkalihydroxyde abtropft. Während der Extraction wird am positiven Pol der Abgang an Wasser in Intervallen ersetzt.

Nach dem fernerem Zusatz (D. R. P. Nr. 152 591) ist gefunden, dass die gleiche Wirkung auch dadurch erzielt werden kann, dass man die Flüssigkeit am negativen Pol durch eine Schicht von Oxyden der Erdmetalle oder von alkalischen Erden oder deren Hydraten fließen lässt. Als geeignet hat sich z. B. Magnesiumhydrat erwiesen. (Ob vorteilhaft?)

Die Bearbeitung angefaulten Rüben ist nach Van den Hook (Centr. Zucker. 1904, 309) auf alle Fälle unerfreulich.

Pressverfahren zur Gewinnung reiner, concentrirter Rübenrohsäfte und wasserhaltiger zuckerhaltiger Pressrückstände als Kraftfutter von C. Steffen (D. R. P. Nr. 149 593) ist dadurch gekennzeichnet, dass frische Rübenschnitte, Rübenscheiben, Rübenhäcksel u. dgl. mittels auf 60° oder bis zu seinem Siedepunkt erhitzten Pressrohsaftes oder Rübenrohsaftes auf Temperaturen von 60 bis 100° (zweckmässig 80 bis 85°) erwärmt und nach gänzlicher oder theilweiser Abtrennung des zur Erwärmung benutzten Rohsaftes oder auch mit diesem gemeinsam einer Saftgewinnung durch Abpressen in bekannten Pressvorrichtungen unterworfen werden, worauf man den gewonnenen Pressrohsaft, wie angegeben, wieder erhitzt, auf neue Mengen zerkleinerter Rüben in gleicher Weise und zu gleichem Zwecke einwirken lassen kann, bevor er der bekannten Verarbeitung auf Zucker unterworfen wird. — Es werden z. B. die von der Rübenschneid- oder Häckselmaschine *H* (Fig. 13) kommenden Rübenschnitte durch eine Rinne *G* in ein mit einer

Fig. 13.



Mischvorrichtung versehenes Mischgefäß *M* gebracht. In dieses Gefäß gelangt gleichzeitig ein in einem Calorisator *C*₁ oder durch einen Dampf-injector *C*₂ auf eine Temperatur von 97° bis Siedepunkt erhitzter, früher

gewonnener Rübenpresssaft, und zwar etwa in der vierfachen Menge der gleichzeitig mit dem heissen Saft in das Mischgefäss eintretenden Schnitte. Schnitte und Saft werden unter raschem Zusammenmischen in das Gefäss *M* geführt. Die Schnitte erhitzen sich hier bei dem Zusammentreffen mit dem Saft auf die Temperatur von 80°, wenn die eingeführte Wärmesaftmenge bei einer Temperatur von 97° das vierfache Gewicht der zugeführten Schnitte betrug und letztere etwa 12 bis 15° Temperatur zeigten. Das Mischgefäss *M* ist so gross gewählt, dass Schnitte und Wärmesaft etwa 2 Minuten beisammen bleiben, d. h. dass beide den Weg von der Eingangsstelle des Mischgefässes bis zur Ausgangsstelle in etwa 2 Minuten zurücklegen müssen. Aus dem Mischgefässe werden die erhitzten Schnitte mittels bekannter Schneckenfördevorrichtung *F* oder mit Hilfe von Schnittebaggern u. s. w. herausgefördert und gelangen in eine Presse *S* (Keil-, Schrauben-, Spindel- oder Walzenpressen u. s. w.) und werden dort in Pressrückstand und Presssaft zerlegt. Der vorher als Wärmesaft benutzte Rübenpressrohsaft läuft durch die Siebe *T*, welche am Ausgangsende des Mischgefässes zweckmässig angebracht sind, wieder ab. — Es kann auch aus dem Mischgefäss die Mischung von Schnitten und Rübensaft über ein Schüttelsieb abgeschwemmt werden, wobei der als Wärmesaft verwendete Presssaft sich von den Schnitten abtrennt und nach einem Sammelgefäss geleitet wird, während die Schnitte, mit oder ohne Verwendung einer geeigneten Fördervorrichtung, zur Trennung in Pressrückstand und Presssaft in geeignete Schnitzelpressen *S* gelangen. — Der aus den Schnitzelpressen *S* gewonnene Presssaft kann direct in das Mischgefäss *M* zurückgeführt werden, wo er gegebenenfalls die aus der Schnitzelpresse mit dem Saft abgegangenen Faserbestandtheile auf den noch ungepressten Schnitzeln zurücklässt und gemeinsam mit dem Wärmesaft durch die Siebe des Mischgefässes abgeführt wird, oder es wird der gewonnene Presssaft mit dem früher abgetrennten Wärmesaft direct zusammengeführt und zum Zurücklassen von Fasern gemeinsam über Pülpefänger oder gleichwerthige Einrichtungen geführt. Dieser vereinigte Saft gelangt nunmehr mittels Pumpe *P* oder durch natürliches Gefälle nach vorherigem Durchfliessen der Anwärmevorrichtung *C*₁ und *C*₂ zur neuerlichen Erhitzung auf etwa 97° bis Siedepunkt wieder in das Mischgefäss *M* und wird hier mit entsprechenden Mengen neu eingeführter, frischer Rübenschnitte zum Erhitzen vor dem Auspressen gemischt. Die durch das fortgesetzte Zuführen und Auspressen von frischen Rübenschnitten während des Kreislaufes des Verfahrens sich anhäufende Saftmenge wird mittels Ablauftrichters *A* unter etwaiger Einschaltung eines gebräuchlichen Pülpefängers *K*₁ zur Verarbeitung auf Zucker abgeführt. Falls ein Schüttelsieb zur Abtrennung des Wärmesaftes von den erhitzten Rübenschnitten vor der Pressung benutzt wird, kann der gewonnene Presssaft, wie oben, in das Mischgefäss geführt werden oder auf dem Schüttelsiebe selbst die ungepressten Schnitte zur Abgabe von Fasern durchfliessen und sich dann mit dem Wärmepresssaft im Sammelkasten des Schüttel-

siebes zur angegebenen Verwendung vereinigen. — In Folge der fortgesetzten Circulation des Saftes unter Erhitzung in den Anwärmeeinrichtungen C_1 bez. C_2 tritt eine Verdickung desselben durch Verdunstung ein. Falls man diese vermeiden oder überhaupt mit verdünnteren Säften arbeiten will, kann man am Ende des Mischgefäßes M oder der Fördereinrichtung eine entsprechende Wassermenge oder auch beliebige, dünne Aussüßwässer des Fabrikbetriebes aus dem Reservoir W bei R_1 bez. R_2 zuleiten. — Um die Heizflächen der Anwärmeeinrichtung C_1 rein zu erhalten, empfiehlt es sich, den aus dem Mischgefäß M bez. aus dem Sammelkasten des Schüttelsiebes austretenden, zur Anheizung bestimmten Wärmesaft zwecks Abscheidung mitgeführter Fasern durch einen Pülpfänger gebräuchlicher Construction K_2 zu leiten. — Falls man zur Erzielung sehr kleiner Mengen Pressrückstände von hohem Trockensubstanzgehalt die erhitzten Rübenschnitte u. s. w. noch zerkleinern will, so eignen sich hierzu die bekannten Fleischhackmaschinen. Man führt die vom Wärmesaft ganz oder theilweise abgetrennten Schnitte durch solche Maschinen, welche zweckmässig zur Gewinnung groben Breies eingerichtet sind. Der so gewonnene Brei, welcher möglichst wenig von seiner Temperatur verlieren soll, wird in bekannten Breipressen (Walzen-, Dujardinpressen, Filterpressen u. s. w.) abgepresst. Im Uebrigen wird wie vorstehend beschrieben verfahren. Für den Fall, dass kalt geriebener Rübenbrei nach dem vorliegenden Verfahren verarbeitet werden soll, werden zur plötzlichen Erhitzung desselben mittels heissen Presssaftes dieselben Presssaftmengen, Safttemperaturen und Vorrichtungen benutzt wie für frische Rübenschnitte; zum Abpressen des so erhitzten Breies benutzt man Filterpressen, Schneckenpressen oder Walzenpressen u. s. w. Der Brei kann mit dem Wärmesaft zusammen oder nach theilweiser vorhergegangener Abtrennung desselben in die Pressen gebracht werden. Die Wärmesaftabtrennung kann durch Schüttelsiebe oder andere Filtervorrichtungen vorgenommen werden. — Die im Mischgefäß M angeordnete Vorrichtung, durch welche Wärmesaft und Schnitte u. s. w. gemischt werden, ebenso die Zuführung des erhitzten Wärmepresssaftes auf frische Schnitte zu deren Erhitzung überhaupt, sowie die gänzliche oder theilweise Abführung des Wärmesaftes vor der Pressung kann in der beschriebenen oder in einer anderen Weise bei dem Verfahren zur Ausführung kommen, wenn nur durch die verwendete Menge des Wärmepresssaftes und seiner Temperaturen die Erhitzung der Schnitte auf die angegebene Temperatur möglichst rasch und gleichmässig vor deren Abpressen erzielt wird. — Der aus den Pressen gewonnene Rückstand (25 bis 30 Proc. vom Rübengewicht) ist ein trockensubstanz- und zuckerreicher Schnitzel-Pressling von hohem Nährwerth, der in Folge seiner Wasserarmuth und hohen Trockensubstanz (30 bis 40 Proc.) in den bekannten Trockeneinrichtungen, wie solche zur Erzeugung von Trockenschnitzeln durch Feuerluft oder Dampf u. s. w. zur Verwendung kommen, ökonomisch getrocknet werden kann. Diese Einrichtungen erhalten für den Pressling des vorliegenden Verfahrens eine bedeutend erhöhte

Leistungsfähigkeit gegenüber den Presslingen von der Diffusionsarbeit, weil für 100 k verarbeiteter Rübe nur etwa 16 bis 18 k Wasser aus dem Pressrückstand zum Abtrocknen kommen. — Die aus den Presssäften durch Kalkscheidung gewonnenen Dünnsäfte zeigen Reinheiten bis 97 Proc. und sind $3\frac{1}{2}$ bis 4 Proc. im Reinheitsquotienten höher als die Dünnsäfte, welche aus dem Diffusionsverfahren stammen. Die getrockneten Pressrückstände geben ein werthvolles, zuckerreiches Kraftfutter, welches etwa 25 bis 36 Proc. Rohrzucker und einen Rohproteingehalt von 7 bis 9 Proc., je nach der Qualität der Rübe, enthält. Man erhält auf 100 Th. Rüben, je nach dem Grade der ausgeführten Pressarbeit, bis 11 Th. getrocknete Pressrückstände als Kraftfutter, welches bis 96 Futtereinheiten enthält (Fett und Eiweiss mit 3, stickstofffreie Extractivstoffe mit 1 und Rohfaser mit 0,5 Futterwerthen gerechnet). — Für die Fabrikation des krystallisirten Zuckers und für die Herstellung des Trockenfutters gelangt weniger Gesamtwasser zum Abdampfen, als heute für die Gewinnung des Zuckers in der Zuckerfabrik für sich allein verdampft werden muss. Die Fabrikation des Zuckert selbst wird ausserdem in Folge hoher Reinheit der Säfte und der geringen Melassebildung vereinfacht. — Die Verarbeitung der nach dem beschriebenen Verfahren gewonnenen sehr reinen, zuckerreichen Säfte kann in Folge ihrer grossen Reinheit besonders vortheilhaft nach bekannten Verfahren anstatt auf krystallisirten Zucker auch auf die Gewinnung von Zuckersirupen, sehr reinem Alkohol oder Presshefe erfolgen.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 153856) wird der Verwendung von Wärmesäften höherer Concentration, als sie der Normalpresssaft der Rübe besitzt, besonders Rechnung getragen in der Weise, dass der zur Verwendung kommende Wärmepresssaft entweder durch Verdunsten oder Verdampfen auf eine höhere Concentration gebracht wird. Hierdurch wird die Reinheit der Säfte erhöht, und es verbleibt eine grössere Menge nährstoffreicher Extractivstoffe in den abgetrennten Rückständen zurück. Das Verfahren wird so ausgeführt, dass der Wärmesaft, welcher auf den frischen Rübenbrei oder die Rübenschnitzel zur Einwirkung gelangt, vor dieser Anwendung in geeigneten Gefässen etwas abgedampft oder eingedunstet wird. Zu diesem Zweck kann der Presssaft offene oder auch unter Druck oder Vacuum stehende, mit Dampf geheizte Apparate zur entsprechenden Eindampfung passiren, bevor er auf den Rübenbrei oder die Rübenschnitzel zur Einwirkung gelangt. Oder es kann auch der erhitzte Saft zur Verdunstung über Rieselflächen geführt werden, wobei ebenfalls eine Eindampfung der Flüssigkeit stattfindet. — Steffen (D. Zucker. 1904, 482) lobt sein Verfahren natürlich sehr, ihm wird aber widersprochen.

Das Steffen'sche Brühverfahren arbeitete in der vergangenen Betriebszeit in den Zuckerfabriken Brühl, Euskirchen, Gostyn und Altfelde (Westpreussen). In letzterer Fabrik nach W. Weiland (Z. Zucker. 1904, 765) zufriedenstellend. — A. Heinze (D. Zucker. 1904, 402) beurtheilt dasselbe ziemlich günstig.

Das Steffen'sche Brühverfahren bespricht Pillhardt (D. Zucker. 1904, 1638); er bezweifelt die günstigen Angaben. In der sich anschliessenden Besprechung kommt die allgemeine Ansicht dahingehend zum Ausdruck, dass von der Existenz von etwa 1,5 Proc. Pluszucker in der Rübe, die beim Diffusionsverfahren nicht erkannt und erst durch das Brühverfahren in die Erscheinung trete, keine Rede sein könne, auch sei die Zuckerbestimmung in Zuckerschnitzeln, nachdem dieselben den Trockenofen passiert haben, und die auf diesen Zahlen aufgebaute Zuckerverlustberechnung nicht ganz einwandfrei, dagegen hält man von verschiedenen Seiten eine höhere Verwerthung von Zuckerschnitzeln gegenüber den gewöhnlichen Trockenschnitzeln mit deren Bekanntwerden für möglich.

Diffusion oder Steffen'sches Pressverfahren. Nach C. Pfeiffer (Centr. Zucker. 1904, 224) ist die wissenschaftliche Grundlage beider Verfahren ein und dieselbe; unbestimmbare Verluste an Zucker können bei beiden Verfahren vermieden werden; der eingeführte Zucker kann bei dem Diffusionsverfahren in beliebiger Höhe in Krystallform gewonnen werden, bei dem Steffen'schen Verfahren dagegen nur bis zu einer gewissen Grenze; diese Grenze liegt zu hoch, um bei lohnenden Zuckerpreisen das Verfahren zu einem gewinnbringenden zu gestalten. Die Verluste an Trockensubstanz betragen beim heutigen Diffusionsverfahren im ungünstigsten Fall 0,2 Proc. auf Rüben, beim Steffen'schen Verfahren fallen diese Verluste fort. Darnach ist unser heutiges Diffusionsverfahren einem jeden anderen Saftgewinnungsverfahren weit überlegen.

* Zum Abpressen von Rübenschnitzeln u. dgl. wird nach O. Gotsche (D. R. P. Nr. 148 175) nach erfolgter Vorpressung der Schnitzel unmittelbar in die Schnitzelmasse selbst ein Heizmittel (Dampf, heisse Gase, erhitztes Wasser) unter solchem Ueberdruck eingeführt, dass eine gleichmässige Erwärmung der unter Pressdruck stehenden Schnitzel durch die ganze Masse hindurch eintritt, worauf die Schnitzel in bekannter Weise fertiggepresst werden.

Schnitzelpresse mit lothrecht verschiebbarem Verschlusskörper von W. Bock (D. R. P. Nr. 147 673).

Die Schnitzeltrocknung und die Trocknung von Rübenblättern, -Köpfen, und -Schwänzen bespricht A. Gröger (Oesterr. Zucker. 1904, 614).

Muldentrockner für Schnitzel, Treber u. dgl. Nach R. Beck (D. R. P. Nr. 156 432) sind die Trockenmulden *b* (Fig. 14) in bekannter Weise zwischen den Stirnwänden *a* und *a*¹ etagenförmig übereinander gelagert und darin die Hohl-schnecken *c* drehbar angeordnet. An dem Umfange einer geeigneten Anzahl von Schneckengängen sind je zwei oder mehr sich der Schneckenkrümmung anpassende Schaufeln *e* angeordnet und so bemessen, dass sie nicht bis zum nächsten Schneckengang reichen. Bei Drehung der Schnecken *c*, die in jeder folgenden Mulde entgegengesetzt vor sich geht, wird das durch den Schacht *h* ein-

geführte Gut innerhalb der Mulden langsam vorwärts bewegt. In Folge der besonderen Anordnung der Schaufeln an dem Umfange der Schnecken

Fig. 14.

6

wird hierbei einerseits das Gut ohne Stauung und Quetschung durch die Mulden hindurchbefördert, während andererseits ein ständiges Abstreichen desselben von den Muldenwandungen stattfindet, ein Festsetzen des Gutes an denselben also ausgeschlossen ist. Die Ersetzung der ersten Schneckengänge der Schnecken der obersten Mulde durch Rührarme / dient dazu, mittels dieser etwa noch zusammenhängendes Gut vor Eintritt in die

Schneckengänge genügend zu zerkleinern, wodurch eine bessere Wirkung der Schnecke mit ihren Schaufeln erreicht wird.

Der Sperber'sche Dampftrocken-Apparat besteht nach H. Gutherz (Oesterr. Zucker. 1904, 186) aus 4 übereinanderliegenden Mulden mit Doppelboden, die von einem grossen schmiedeisernen Gehäuse umschlossen werden. Die Mulden werden mit Retourdampf der Maschine oder reducirtem Dampf geheizt. In jeder Mulde ist ein rotirendes Rohrbündel, das vorne und rückwärts nach dem System der Calorisatoren abgeschlossen und für Heizung mit directem Dampf von 4 bis 5 Atm. eingerichtet ist. Der Dampf legt in diesen Rohrbündeln einen 5fachen Weg zurück, so dass dadurch zur möglichst günstigen Ausnützung seiner Wärme Gelegenheit geboten ist. Die Condenswässer der Mulden werden abgeleitet und als Speisewasser verwendet, dessen Temperatur 100° erreicht. Die äusseren Rohre der Rohrbündel sind mit Kränzen und Winkelleisen verbunden; an diesen sind wieder Transportschaufeln angebracht, deren Zweck es ist, das Trockengut vom Einfall in die Mulde über die Heizröhren zum Ausfall der Mulden zu befördern. Die vorgepressten und hernach zerkleinerten Schnitte fallen durch einen Fülltrichter mit Einfallschieber gleichmässig vorne in die oberste Mulde und werden mittels Transportschaufeln bis nach rückwärts befördert; von hier fallen sie in den rückwärtigen Theil der 2. Mulde, um dort wieder durch denselben Vorgang nach vorne befördert zu werden und in den Vordertheil der 3. Mulde einzufallen. Dieser Vorgang wiederholt

sich in der 4. Mulde, aus welcher vorne die Trockenschnitte ausfallen. Der Ausfall der Trockenschnitte aus dem Apparat erfolgt durch einen Ausfallsschieber, der gleich dem Einfallsschieber jeden Lufteintritt in den Apparat verhindert. Dadurch, dass die nassen Schnitte gezwungen sind, einen langen Weg zurückzulegen, geben sie ihr Wasser durch Verdunstung ab, wobei die ununterbrochene Bewegung des Materials diese Verdunstung im hohen Maasse begünstigt. Die hierbei entstandenen Brüden werden mittels eines Exhaustors abgezogen, der gleichzeitig vorgewärmte Luft in den Trocken-Apparat saugt.

Rüben-trockenschnitte enthielten nach F. Strohm er (Oesterr. Zucker. 1904, 559):

	I	II	III	IV	V	VI
Wasser	8,78	8,56	4,19	6,64	4,19	10,72
Eiweiss	8,30	6,63	8,63	8,75	8,81	7,38
Nichteiweiss-Stickstoffsubst. .	0,26	0,18	0,25	0,28	0,26	0,56
Fett	1,07	0,87	0,84	0,92	0,75	0,62
Stickstofffreie Extractivstoffe	58,78	60,42	62,42	59,22	61,52	57,30
Rohfaser	18,77	19,90	20,19	20,77	20,89	20,13
Reinasche	3,60	3,06	3,46	3,26	3,40	2,98
Sand	0,44	0,38	0,02	0,16	0,18	0,31
Verdaulichkeit des Eiweisses (mit Pepsin)	—	65,00	64,1	66,8	67,9	80,35

Melassetrockenschnitte.

	I	II	III	IV	V	VI
Wasser	11,86	14,59	10,63	16,27	15,07	13,13
Eiweiss	4,84	5,13	5,31	3,95	4,53	3,99
Amidosäuren	5,41	2,50	3,00	4,58	4,85	4,71
Rohfett (Aetherextract) . . .	0,31	0,31	0,94	0,28	0,30	0,40
Zucker	27,20	14,70	13,40	28,10	21,30	16,00
Andere stickstofffreie Extrac- tivstoffe	34,09	44,73	44,84	31,61	36,92	43,35
Rohfaser	9,78	12,96	16,06	8,72	10,82	12,66
Reinasche	6,49	4,81	5,56	6,35	5,97	5,32
Sand	0,02	0,27	0,26	0,14	0,24	0,44
Verdaulichkeit der stickstoff- halt. Substanz (mit Pepsin)	63,9	69,05	—	60,69	65,12	64,44

Froschlaichpilz. Nach H. Winter (Centr. Zucker. 1904, 980) bildet der *Leuconostoc* nicht das lösliche, hochpolarisierende Gummi, welches Scheibler Dextran nannte, sondern eine in Wasser unlösliche, quellbare Gallertsubstanz, aus welcher erst durch energische Einwirkung von Kalkmilch das lösliche Gummi Dextran gewonnen werden kann. Der Pilz assimiliert Rohrzucker nicht direct, sondern nach Inversion durch ein Enzym. Rohrzucker wird annähernd in dem Maasse invertirt, wie der Pilz ihn verbraucht. Es scheint, dass dabei vorzugsweise die entstandene Dextrose assimiliert wird und die links drehende Lävulose zurückbleibt. Weiter bildet der *Leuconostoc* Milchsäure, die durch Inversion indirect zu Zuckerverlust und Beeinflussung der Polarisierung durch den gebildeten Invertzucker Veranlassung geben kann. Diese Fehlerquellen wirken aber in entgegengesetzter Richtung wie Dextran. — Die unlöslichen Gallerthüllen des Froschlaichpilzes, deren Ansammlungen mit blossem

Auge sichtbar sind und die bekannten Betriebsstörungen veranlassen, bestehen aus einer wahrscheinlich nicht einheitlichen Masse, welche der Cellulose nahesteht, aber nicht mit ihr identisch ist. Sie liefert beim Erhitzen mit Schwefelsäure Dextrose und dextrinartige Zwischenproducte. — Eine Infection mit *Leuconostoc* kann vorhanden sein, ohne dass sichtbare Froschlaichmassen auftreten. Weiter braucht er nicht immer dort gewachsen zu sein, wo die Gallertmassen sichtbar werden; der Infections-herd kann vielmehr schon in einer früheren Station liegen, vorausgesetzt, dass nicht sehr dichte Filter, wie Sandfilter, dazwischen liegen. Die einzelnen *Leuconostoc*zellen umgeben sich auf Kosten des Zuckers mit Gallerthfüllen, die auf halbfesten Medien sich bald zu Zoogloeën, vereinigen, in flüssigen Substraten aber längere Zeit isolirt bleiben können. Nur die vereinigten Massen treten aber für das unbewaffnete Auge als „Froschlaich“ in die Erscheinung. Die isolirt oder zu kleineren, nicht sichtbaren Klümpchen vereinigten, im Saft schwimmenden Pilzmengen wirken gerade so gut zuckerzerstörend, wie die sichtbaren Gallertmassen, und so geben die letzteren keinen Maassstab für die Grösse der Verluste. Die isolirten Zellmassen verdichten sich zu makroskopischen Gebilden nur dann, wenn besondere Umstände in dieser Richtung günstig wirken. Die Zusammenlagerung der kleineren und grösseren Klumpen erfährt besondere Beschleunigung, wenn auf das Nährmaterial Erschütterungen einwirken. Denn dadurch stossen die Zoogloeën aufeinander, um so gleich aneinander zu adhäriren.

Die Mikroorganismen in den Säften der Zuckerfabriken untersuchte eingehend A. Schöne (Z. Zucker. 1904, 1060). Die Eigenschaft, den Zucker zum Aufbau der Zellenmembran zu benutzen und in ein schleim- oder gallertartiges Kohlenhydrat zu verwandeln, ist sehr verbreitet, und die Mengen Zucker, welche hierzu verwandt werden, werden den Lösungen, in denen sich solche Mikroorganismen in Menge befinden, entzogen, sind chemisch verschwunden und entgehen somit der Controle. Leichter chemisch nachweisbar ist die Wirksamkeit der Mikroorganismen durch ihre Eigenschaft, aus den Kohlenhydraten Säuren zu bilden. Diese Eigenschaft kommt den beschriebenen Mikroben in grösserem oder geringerem Maasse zu. Es bilden:

<i>Leuconostoc</i> :	Hauptsächlich Milchsäure,
Schleimbildender Kokkus I:	Essigsäure, Bernsteinsäure, wenig Milchsäure,
desgl. II:	Essigsäure, Rechts-Milchsäure,
Schleimbildendes Stäbchen:	Essigsäure, Links-Milchsäure,
Coli-artiges Bacterium A:	Wenig Ameisensäure, viel Bernsteinsäure, Links-Milchsäure,
„ „ B:	Essigsäure, Links-Milchsäure,
„ „ C:	Essigsäure, viel Bernsteinsäure, Links-Milchsäure,
„ „ D:	Essigsäure, wenig Valeriansäure, viel Bernsteinsäure, Rechts-Milchsäure,
<i>Clostrid. gelatinosum</i> :	Essigsäure, Milchsäure,
<i>Bac. mesenteric. fusc.</i> :	Essigsäure, wenig Valeriansäure,
<i>Bac. subtilis</i> :	Wenig Säure (?),
Säurebildender Kokkus:	Spuren flüchtiger Säure, Rechts-Milchsäure.

Das Vermögen, die Saccharose durch Inversion anzugreifen, ist unter den Mikroorganismen ziemlich verbreitet. *Leuconostoc* invertirt Saccharose, desgleichen *Clostrid. gelatinos.* und die *Mesentericus-* und *Subtilis*-Arten. Die *Coli*-artigen Bakterien greifen die Saccharose meistens direct an, ohne sie vorher zu invertiren, z. B. *Bacterium A.* Alkoholbildung gaben die schleimbildenden Kurzstäbchen, die *Coli*-artigen Bakterien A, B, C, D, *Clostrid. gelatinos.*, *Mesentericus fuscus* und der Säurebildende Kokkus. Gasbildung trat am stärksten bei den *Coli*-artigen Bakterien auf, aber auch die schleimbildenden Kokken und Stäbchen bilden Gas.

Die Enzyme in der Zuckerrübe untersuchten J. Stoklasa, J. Jelinek und E. Vitek (Z. Böhmen 28, 233). Wie die Hefecymase, so ist auch die Rübenzymase ein colloidal, im Wasser wenig löslicher Körper. Die Hydrolyse der Saccharose und die exothermale Spaltung der Kohlenhydrate ist somit ein rein intracellulärer Vorgang. Erst wenn die Zellwand eine Zerstörung erfahren hat, ist es möglich, aus der Zelle das der Cymase ähnliche Enzym zu erhalten. Die intracelluläre Athmung der Zuckerrübenwurzel ist eine Invertirung der Saccharose mit nachfolgender Vergärung.

Fig. 15.

Saftreinigung. Der Saturationsapparat von H. Mathis (D. R. P. Nr. 149 019) besteht aus einem gewöhnlichen Saturationsbehälter in Verbindung mit einem besonderen, innerhalb oder ausserhalb angeordneten Behälter *k* (Fig. 15), in dem ein Schwimmer *s* angeordnet ist und der an seinem unteren Theil mittels eines Rohres oder Kanales *c* mit dem Saturationsbehälter in Verbindung steht. Um Schaum oder den Wellenschlag während des Satureirens abzuhalten, ist die Eintrittsstelle der Flüssigkeit in diesen Behälter zweckmässig mit einer Platte *e* o. dgl. überdacht, so dass die Flüssigkeit seitlich unter der Platte hervor in

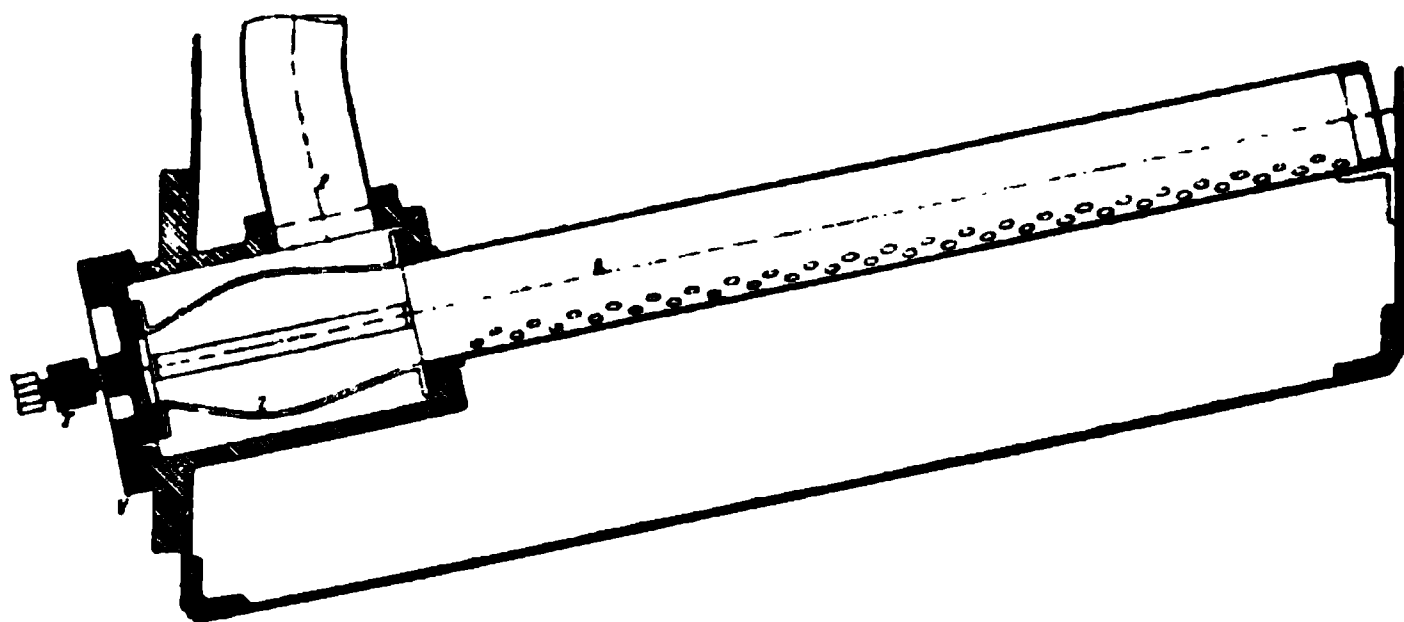
den Behälter *k* einfließen kann. An diesem ist ferner eine einstellbare Abflussöffnung in Form eines schrägen Schlitzes *g* angebracht, die zweckmässig in einen Raum *d* einmündet, an welchem das Abflussrohr *b* angeschlossen ist, so dass je nach der engeren oder weiteren Stellung dieses Schlitzes die Höhe der Abflussöffnung geregelt wird und je nach der Höhe des Flüssigkeitsspiegels grössere oder kleinere Flüssigkeitsmengen abfliessen können. Der Schwimmer *s* ist an einem Hebel *h* befestigt, der mittels des Verbindungsstückes *t* mit dem Kohlensäureventil *l* in Verbindung steht, um dieses entsprechend zu regeln. Durch das auf dem Saturationsbehälter angebrachte Gefäss *i* fliesst die event. mit Kalk o. dgl. vermischte Flüssigkeit in den Behälter, steigt durch den Kanal *c* in die Kammer *k*, fliesst von hier aus durch die schräge Spaltöffnung *g* in den Raum *d* und von hier durch das Rohr *b* ununterbrochen ab. Die Menge der durch Rohr *a* eintretenden Kohlensäure wird je nach der Höhe des Flüssigkeitsspiegels bez. des Zuflusses der Flüssigkeit durch den, das Kohlensäureventil *l* bewegendenden Hebel *h* geregelt.

Die Kohlensäurepumpen in den Zuckerfabriken bespricht F. Janak (Z. Böhmen 29, 79).

Die Reinigung der Kalkmilch in Zuckerfabriken nach Koran beschreiben Havelka & Mesz (Z. Böhmen 28, 596).

Die Saturationsanlage von K. Cerny (Z. Böhmen 29, 137) besteht aus der Röhre *R* (Fig. 16), welche mit Oeffnungen versehen ist, deren Durchgang etwa $3\frac{1}{2}$ mal so gross ist wie der Durchgang des eigentlichen, das Gas zuführenden Saturationsrohres; an die Röhre schliesst

Fig. 16.



sich eine gusseiserne Kammer mit Rohransätzen an, die an der Wand des Saturateurs befestigt und mit zwei Oeffnungen mit Flantschen versehen ist. Auf den einen Rohransatz wird die das Gas zuführende Röhre *P* aufgesetzt und in den anderen das Saturationsrohr eingeschaltet, welches mittels eines Deckels *V*, vier Federn *Z* und einer Flantsche an die Kammer angedichtet ist. Ferner befindet sich an der Kammer ein Ablasshahn zur

Entfernung des zurückgebliebenen Saftes aus dem Saturateur, dessen Boden geneigt sein soll. Bei der Reinigung des Saturateurs wird die Kammer von aussen durch Lösung der Schraube *T* geöffnet, das Saturationsrohr herausgenommen und an dessen Stelle ein gereinigtes Rohr eingeschaltet.

Die Saturation im Grossbetriebe untersuchte K. Andrlík (Z. Böhmen 28, 191). Darnach ist die Menge des durch die Saturation entfernten Nichtzuckers verschieden und richtet sich nach der Zusammensetzung des Rohsaftes; in Folge dessen kann allgemein vom Saturationserfolg nicht gesprochen werden, sondern immer nur von Fall zu Fall. Organische Substanzen wurden 32 bis 57 Proc., wirkliche Asche 7,0 bis 34 Proc., Gesamtstickstoff 30,2 bis 40,6 Proc. entfernt. — Der Nichtzucker des Rohsaftes lässt sich als ein eliminirbarer und ein constanter, daher für die Reinigung schädlicher Nichtzucker unterscheiden. — Die Bestimmung des schädlichen Nichtzuckers, welche sich durch die Ermittlung der sog. schädlichen Asche und des schädlichen Stickstoffes leicht durchführen lässt, ist ein Mittel, sich über die Saturationswirkung im Vorhinein zu informiren. Durch Versuche wurde Unveränderlichkeit der schädlichen Asche und des schädlichen Stickstoffes nachgewiesen. Auf Grund der durchgeführten Aschenanalysen von Diffusionssäften und Füllmassen wurde gefunden, dass die Menge der schädlichen Asche der Diffusionssäfte durchschnittlich 57,3 Proc. der kohlensauren Asche beträgt und die Menge der wirklichen Asche desselben Saftes durchschnittlich 1,49mal höher ist als diejenige der schädlichen Asche; dieses Verhältniss ist aber nicht constant. Die schädliche Asche der Dicksäfte und Füllmassen steht in normalen Fällen zu der wirklichen Asche in einem constanteren Verhältnisse; letztere ist durchschnittlich 1,043mal höher als die erstere. Nur bei invertzuckerreichen Rüben ist dieses Verhältniss in Folge von Kalkanhäufung höher. — Es ist möglich, aus der kohlensauren Asche des Rohsaftes annähernd die wirkliche Asche des saturirten Saftes zu berechnen. — Vom Gesamtstickstoff wird der durch Analyse als eliminirbar erkannte Stickstoff auch durch die Saturation und Verkochung wirklich entfernt. — Dieser Stickstoff besteht aus Eiweiss-, Ammoniak- und Amidstickstoff. Der Eiweissstickstoff des Rohsaftes beträgt nur 13,1 bis 16,3, durchschnittlich 14,7 Proc.; und werden 93 Proc. desselben durch die Saturation entfernt und im Saturationsschlamm aufgefangen. Der Ammoniak- und Amidstickstoff bildet 17 bis 27 Proc., durchschnittlich 20,2 Proc. des Gesamtstickstoffes des Rohsaftes, bei stickstoffreicheren mehr als bei stickstoffärmeren Rohsäften; derselbe wird bei der Saturation freigemacht und durch Verdampfung der Säfte je nach dem Concentrationsgrade mit 84 bis 95 Proc. verjagt. Andere Stickstoffformen konnten bis jetzt bei der Saturation nicht als entfernt gefunden werden, wenigstens nicht in nennenswerther Menge. Im Saft nach der Saturation verbleiben durchschnittlich 65,2 Proc. oder rund $\frac{2}{3}$ des Gesamtstickstoffes in Form unveränderlichen und daher für die weitere Reinigung schädlichen Stickstoffes. Dieser schädliche Stickstoff

gehört der Hauptmenge nach den Aminosäuren und dem Betaïn an und ist also ein Maass für die Menge der organischen Substanzen in den saturirten Säften. Es wurde gefunden, dass auf 1 Th. schädlichen Stickstoffes 11,3 bis 12,6, durchschnittlich 11,9 Th. organische Substanzen entfallen; man kann daher diese letzteren aus dem schädlichen Stickstoffe annähernd durch Multiplication mit 11,9 berechnen. Die Kenntniss der schädlichen Asche und des schädlichen Stickstoffes im Rohsaft ermöglicht, mit einer etwa 0,5 Proc. betragenden Genauigkeit den Quotienten des saturirten Saftes zu berechnen und liefert ein ungefähres Bild von dem erzielbaren Sationserfolg.

Die zweifache und dreifache Saturation untersuchten K. Andrlík und V. Stanek (Z. Böhmen 28, 381). Durch die chemische Analyse konnten im Verlaufe der Laboratoriumsversuche weder in den Dünnsäften noch bei den Füllmassen auffallende Unterschiede zwischen beiden Arbeitsverfahren herausgefunden werden; die Füllmassen aus der dreifachen Saturation waren jedoch etwas lichter. Die Aschen der Füllmassen aus der zweifachen Saturation enthielten eine bis dreimal so grosse Menge Magnesia als jene aus der dreifachen Saturation, was in Fällen, wo magnesiareicherer Kalk verwendet werden muss, zu Störungen im regelmässigen Betriebe führen könnte in Folge der Incrustation von Heizflächen der Abdampfstationen. — Durch Analyse des Saturationsschlammes aus der zweiten und der dritten Saturation liess sich der Erfolg der zweiten bei etwaiger dritter Saturation ermitteln, und betrug derselbe durchschnittlich auf 100 g Zucker im ersten Falle 0,34 g, im zweiten 0,33 g organische Substanzen, woraus zu ersehen ist, dass in den Versuchsfehlergrenzen der Erfolg nahezu der gleiche ist. In manchen Fällen war er um ein Geringes höher bei der zweifachen Saturation. — Es scheint, dass die bei der zweiten Saturation verwendete Kalkmenge nicht ohne Einfluss auf die Höhe der Reinigung ist, namentlich kleine Mengen, etwa 0,25 Proc. CaO, ergaben einen niedrigeren Reinigungserfolg. Die grösste Saturationswirkung wurde nicht durch die grösste Kalkmenge erzielt. — Bei der II. Saturation resultirten durchschnittlich 0,815 g Schlamm Trockensubstanz für 100 cbm Saft bei zweifacher und 0,767 g bei dreifacher Saturation. Die Menge der organischen Substanzen in dem Schlamm betrug im ersten Falle 5,39, im zweiten 5,50 Proc. des Schlammgewichtes. Bei der dritten Saturation wurden 0,002 bis 0,003 g organische Substanz für 100 g Zucker beseitigt; die Menge des Schlammes betrug durchschnittlich 0,061 g für 100 cbm Saft. — Weitere Versuche ergaben, dass zwischen der zweifachen und dreifachen Saturation in chemischer Beziehung und unter Einhaltung der üblichen Untersuchungsweise kein bedeutender Unterschied ist, wenn Saturation II unter Zugabe von 0,4 Proc. Kalk ausgeführt wurde. Der Erfolg der II. Saturation wies in beiden Fällen nur einen geringen Unterschied auf, denn es wurden bei der zweifachen Saturation auf 100 Th. Zucker 0,39 Th., bei der dreifachen 0,355 Th. organischer Substanzen im Schlamm aufgefangen, im Ganzen also bei der dreifachen Saturation 0,37 Th., da durch die

III. Saturation nur 0,015 Th. ausgeschieden worden sind. Der Hauptunterschied der beiden Arbeitsweisen sowie der Arbeit ohne Kalkzugabe bei der II. Saturation zeigte sich im Aussehen der Säfte und fertigen Producte, welche bei der dreifachen Saturation am lichtesten, bei der zweifachen Saturation ohne Kalkzugabe bei der II. Saturation am dunkelsten waren. Dieser Umstand ist für die Gewinnung von einwandfreien Producten in die Wagschale fallend. — Die Arbeit mit Anwendung von schwefliger Säure bei der III. Saturation ergab eine grössere Reinigung als bei Anwendung von Kohlensäure. Der Schlamm enthielt in diesem Falle etwa dreimal soviel organische Substanzen als bei der Arbeit mit Kohlensäure. Wenn hierbei gleichzeitig die Abläufe (Grünsirup) zurückgeführt wurden, enthielt der Schlamm 13 Proc. seines Gewichtes an Farbstoffen und organischen Substanzen.

Zur ununterbrochenen Saturation werden nach H. Claassen (Centr. Zucker. 1904, 858) 2 der vorhandenen Saturationspfannen so miteinander verbunden, dass eine Uebersteigleitung von ungefähr 30 cm Durchmesser von der ersten Pfanne 2 bis $2\frac{1}{2}$ m über dem Boden abgeht und in den unteren Theil der zweiten Pfanne führt. Es ist zweckmässig, den Steigraum der Pfannen, besonders den der ersten, hoch zu machen, mindestens 4 m über der Saftoberfläche. Von der zweiten Pfanne führt in einer Höhe von 2 m über dem Boden ein Ueberlaufrohr nach einem weiten, oben offenen Schwimmergefäss, an welches sich unten auch die Saugleitung nach der Schlammpumpe anschliesst. Der Schwimmer des Schwimmergefässes wirkt auf eine Drosselklappe, welche in der Saftzuleitung der ersten Pfanne eingeschaltet ist; er schliesst diese, wenn der Saft in dem Schwimmergefäss ansteigt, wenn also mehr Saft aus der Saturation zufliesst, als die Schlammpumpe abnehmen kann; er öffnet die Klappe wieder, sobald die Pumpe allen zufließenden Saft abpumpt. — Die Hauptmenge des Kalkes soll in der ersten Pfanne aussaturirt werden; daher muss auch der grösste Theil des Saturationsgases in diese Pfanne einströmen. Das Zuführungsrohr für das Gas ist ziemlich gross zu nehmen, 12 bis 15 cm im Durchmesser. Zur Vertheilung kann man, wie es sich in Jülich bewährt hat, ein gelochtes Rohrsystem in Kreuzform nehmen, dessen Arme alle nur auf einer Seite gelocht sind, so dass der Saft in der Pfanne in eine wirbelnde Bewegung gesetzt wird. Man zieht die Einmündung in die bekannten Vertheilungskasten vor, weil bei diesen eine Verstopfung im Laufe der Campagne nicht zu befürchten ist. Die zweite Pfanne wird mit einer engeren Saturationsgasleitung von etwa 8 cm Durchmesser versehen, die ebenfalls entweder in gelochte Rohre oder in einen Vertheilungskasten endet. — Jedenfalls muss für die erste Saturation der genügend erwärmte Rohsaft vorher in besonderen Scheidepfannen geschieden werden; ebenso muss für die zweite Saturation, falls für diese Kalk zugesetzt werden soll, der aus den Filterpressen ablaufende Saft vorher mit Kalkmilch versetzt werden. — Für diese Scheidungen eignet sich am besten auch eine ununterbrochene Scheidung. Diese wird in der Weise ausgeführt,

dass der zu scheidende Saft unten in eine mit Rührwerk versehene Pfanne eintritt, während gleichzeitig die nothwendige Menge Kalk zugegeben wird. Der so geschiedene Saft läuft dann entsprechend dem Zufluss durch einen Ueberlauf nach der Saturationspfanne. Die zweite Bedingung ist, dass mit dem geschiedenen Saft kein Gries oder sonstige leicht absetzbaren Theile in die Saturationspfanne gelangen.

Die elektrolytische Behandlung von Zuckerfabrikationsproducten bespricht ausführlich L. Gurwitsch (Z. Zucker. 1904, 1013). Soweit es sich nur um eine hauptsächlich qualitative Aufbesserung einer Zuckerlösung handelt, kann man hoffen, mit verhältnissmässig kleinen Energiemengen Resultate zu erzielen. Dies gilt vor allem für die Entfärbung mittels Elektrohydrosulfitation, vielleicht auch für die Zerstörung von Gummi- und Pectinstoffen nach der Oxydationsmethode mittels Sauerstoffüberträger und in Gegenwart von Kalk. Will man aber eine weitgehendere, in einer mehr oder weniger bedeutenden Erhöhung des Reinheitsquotienten sich äussernde Reinigung erreichen und somit auch die Zuckerausbeute vergrössern, so muss man jedenfalls mit grossen Energiemengen rechnen. Von der Anwendung der elektrolytischen Oxydationsmethode kann, in Anbetracht des grossen theoretischen Energieverbrauchs, hier überhaupt keine Rede sein. Ebenso absprechend muss man sich auch zu der Methode der Ausfällung der organischen Nichtzuckerstoffe mittels Blei- oder Zinkanoden verhalten, hier ist zwar der Energieverbrauch kleiner, dafür gehen aber so grosse Mengen Metall verloren und dem Reinhalten der Anodenflächen stellen sich solche Schwierigkeiten entgegen, dass man auf ein praktisches Gelingen solcher Verfahren schwerlich hoffen kann. — Dagegen sind drei Methoden beachtenswerth: Das Verfahren von Kollrepp und Wohl (J. 1903, II, 245), die Elektrolyse mit zwei Diaphragmen (Elektroden ausserhalb der Zuckerlösung) und die Quecksilbermethode. Der Verbrauch der elektrischen Energie ist bei allen drei theoretisch derselbe. Ob eine dieser Methoden und welche das Feld behaupten wird, wird in erster Linie davon abhängen, in wie weit es einer gelingt, die Nichtzuckerstoffe des Rübensaftes nicht nur auszuscheiden, sondern auch in leicht verwertbarer Form zu gewinnen. Zunächst ist die Verwerthung der Alkalien, dann die andere Gruppe der Nichtzuckerstoffe (die der organischen Säuren) zu beobachten. Die meisten dieser Säuren gehören zu der Oxy- und der Amidogruppe oder zur Reihe der zweibasischen Oxalsäure. In mancher Beziehung kommen sie der Milch-, Citronen- und Weinsäure nahe, sind sehr leicht oxydirbar und bilden leicht dissociirbare Schwermetallsalze. Hauptsächlich aber diese Eigenschaften sind es, die den genannten Säuren für manche technische Zwecke (besonders für Färberei und Druckerei) Werth verleihen. Es ist daher sehr zu hoffen, dass auch die organischen Säuren der Rübensäfte und der Melasse eine technische Verwerthung finden könnten. — Die meisten Erfinder sprechen von der Elektrolyse des Rohsaftes. Es ist auch nicht zu leugnen, dass solche Vorschläge einiges für sich haben: vor allem eine gewisse

Kalkersparniss; dann eine qualitative Aufbesserung des Saftes in Bezug auf seine Farbe, Viscosität u. s. w., welche auf den Verlauf der weiteren Fabrikation einen günstigen Einfluss ausübt; endlich wird die der Erhöhung des Reinheitsquotienten entsprechende Mehrausbeute von Rohzucker als I. Product gewonnen. Diesen Vorzügen treten aber noch wichtigere Nachtheile entgegen: 1. da die Leitfähigkeit des Rohsaftes eine viel schlechtere ist, als die der Melasse, erfordert die Elektrolyse im ersten Fall eine etwa doppelt so grosse Stromspannung, d. h. es wird etwa doppelt so viel Energie verbraucht; 2. bei der Elektrolyse des Saftes hat man mit vielmals grösseren Volumina Flüssigkeit zu arbeiten, als bei der Elektrolyse der Melasse; 3. die Alkalien und die organischen Säuren lassen sich aus der Melasse viel leichter und in concentrirteren Lösungen gewinnen, als aus dem Rohsaft; 4. bei der Elektrolyse der Melasse kann das ganze Jahr und nicht, wie mit Rohsaft, nur während der Betriebsjahre gearbeitet werden, wodurch die theure elektrolytische Anlage sich viel besser verzinsen und amortisiren lässt. Die Elektrolyse wird nicht im Laufe der eigentlichen Fabrikation, sondern zum Nacharbeiten der Melasse sich am ehesten praktisch anwendbar erweisen.

Die elektrolytische Behandlung der Melasse mit Quecksilberkathoden (J. 1903, I, 314) untersuchte derselbe (das. S. 1045). Während bei der wagrechten Anordnung der Quecksilberschicht jeder Elektrolyseur nur ein Elektrodenpaar enthalten kann, ist es möglich in einem Elektrolyseur eine grosse Anzahl von lothrechten Quecksilberkathoden (nebst den zugehörigen Anoden) unterzubringen. Da andererseits die Leistung eines elektrolytischen Apparates, bei sich gleich bleibenden übrigen Bedingungen, nur von der Gesamtfläche seiner Elektroden abhängt, so kann ein einziger Elektrolyseur mit lothrechten Elektrodenpaaren Elektrolyseure mit je einem Elektrodenpaar ersetzen. Wenn die Elektrodenpaare, wie es praktisch allein vortheilhaft, unter sich in Reihe geschaltet sind, so wird diese Zahl einerseits durch die Spannung des zur Verfügung stehenden Betriebsstromes, andererseits durch die von dem elektrolytischen Process erforderte Spannung jedes einzelnen Elektrodenpaares bestimmt. Beträgt z. B. die Stromspannung die üblichen 110 Volts, die Spannung jedes Elektrodenpaares 4 V., so wird ein Elektrolyseur 28 Elektrodenpaare enthalten und somit die Leistung von 28 Elektrolyseuren mit wagrechten Quecksilberkathoden (gleicher Dimension) bieten. Die Stärke der Amalgamschicht auf den geriefelten Eisenkathoden übertrifft nicht $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{8}$ mm, was einem Gewicht von 3,4 bis 4,5 k Quecksilber auf 1 qm Kathodenfläche entspricht, also 10 bis 12mal weniger als bei der wagrechten Anordnung der Quecksilberschichten, welche nicht unter 2 bis 4 mm stark sein müssen. Bei der verticalen Lage der Quecksilberkathoden ist ein Ansetzen von Schmutz, Niederschlägen u. s. w. auf ihrer Oberfläche ausgeschlossen.

Elektrolytische Behandlung der Zuckersäfte. Nach H. Claassen (Z. Zucker. 1904, 1157) sind die von Gurwitsch

erhaltenen Producte theils sehr minderwerthig, theils werden die werthvolleren in geringerer Menge als bei dem Entzuckerungsverfahren erhalten. Der Reinigungserfolg des elektrolytischen Verfahrens entspricht nur ungefähr dem einer guten Osmose. Jedenfalls liegt für die Zuckerindustrie kein Bedürfniss vor, solche Verfahren in die Praxis einzuführen, deren muthmaassliche Rentabilität geringer ist, als diejenige bekannter und erprobter Arbeitsweisen.

Der Apparat zur elektrolytischen Reinigung von Zuckersäften von M. H. Miller, D. Huether, A. H. Houch (D. R. P. Nr. 156 858) besteht aus einem cylindrischen Behälter 29 (Fig. 17), in welchem eine grosse poröse Zelle 30 von geringerem Durchmesser eingesetzt ist. In das Innere dieser Zelle gelangt der durch die Leitung 27

Fig. 17.

2

31

und Ventil 31 herbeigeführte Saft, indem er durch das senkrechte Rohr 32 emporsteigt. Dieses ist in seinem oberen Theile von einer Büchse 33 umgeben, die eine Anzahl von schirmförmigen Rahmen 34 übereinander trägt, die zweckmässig aus Platin-, Aluminium- oder einem anderen geeigneten Metalldrahtgeflechte oder gelochtem Bleche bestehen. Die Büchse 33 ist durch Mantel 35 von dem Rohre 32 isolirt, das oben mit einem pilzförmigen Ueberlauf 36 versehen ist, so dass der austretende Saft in Tropfen oder dünnen Strahlen auf die Rahmen 34 gelangt, welche als Anoden für den elektrischen Strom dienen, während zwischen Behälter 28 und Zelle 30 eine Anzahl in

Wasser eingetauchter Elektroden 37 aus Eisenblech, als Kathoden angeordnet sind. Diese sowohl wie die Büchse 33 sind in einem Stromkreise eingeschaltet. Die Rahmen lassen sich so verschieben, dass sie mehr oder weniger in die Flüssigkeit eintauchen können. Die Eisenblechelektroden 37 sind bei 39 isolirt. — In diesem Apparate wird der rohe oder schon theilweise gereinigte Saft unter Benutzung der bekannten dialytischen Vorgänge der Einwirkung des elektrischen Stromes unterworfen, und zwar unter Bedingungen, welche eine äusserst kräftige Einwirkung des elektrischen Stromes herbeiführen und den Saft in möglichst innige Berührung mit der Luft bringen, ohne dass ein Kraftverbrauch durch Bewegen des Saftes oder der Elektroden stattfindet. Hierdurch soll die schnelle und völlige Abscheidung aller im Saft vorhandenen Verunreinigungen in ökonomischer Weise veranlasst werden. Der Saft wird dann durch Kochen in einen Halbsirup von etwa 30° Bé. verwandelt und dann noch der Behandlung mit schwefliger

Säure zur Entfärbung unterworfen, bevor er nach einem der bekannten Verfahren zur Krystallisation geführt wird.

Reinigung von Zuckersäften. Nach dem engl. Pat. 1903 Nr. 14182 derselben wird der Rohsaft zunächst von einem Sammelbehälter aus in eine elektrische Scheidevorrichtung geleitet (Fig. 18). Die Scheidevorrichtung besteht aus einem cylindrischen Gefässe 5 mit hohler verticaler Welle 6, in der sich eine isolirte Welle 7 befindet. In isolirte Löcher 8 der Welle 6 sind Arme lothrechter Rahmen 9 eingesetzt. Die Rahmen sind mit Drähten 10 aus Platin, Aluminium oder aus anderem Metall bespannt. Dem Rahmen 9 entgegengesetzt ist der Rahmen 11 angeordnet, in dem eine Anzahl von Drähten 12 untergebracht ist. Die Wellen 6 und 7 ruhen in Lagern 13 und sie sind an dieser Stelle isolirt. Im unteren Theile der Scheidevorrichtung befindet sich eine Heizschlange. Mittels eines Getriebes 16 wird die Welle 7 in Umdrehung versetzt. Ausserdem sind Leitungsdrähte 17 an den Wellen 6 bez. 7 befestigt. Lässt man nun den elektrischen Strom durch die Scheidevorrichtung hindurchgehen, so wird die Flüssigkeit von den Rahmen 9 und 11 innig berührt und die eiweissartigen und andere Beimischungen werden ausgeschieden. Der Saft fliesst nun in einen Wärmeapparat, in dem er von 100° auf 200° erhitzt wird, um alsdann mittels einer Pumpe den Filterpressen zugeführt zu werden. Nachdem der Saft die Pressen passiert hat, gelangt er zu einer zweiten Scheidevorrichtung, welche vorhin beschrieben wurde.

Zum Entfärben und Klären organischer Flüssigkeiten werden nach G. A. Clowes und E. P. Hatschek (D. R. P. Nr. 156151) als Entfärbungs- und Klärmittel abgetödtete Hefezellen verwendet, welche ganz oder theilweise von ihrem Inhalte befreit sind.

Die Sandfiltration empfiehlt L. Rosenthal (Centr. Zucker. 1904, 283) besonders für Dicksäfte (vgl. Bd. 1, 415).

Reinigen von Zuckersäften. F. Nowak (Oesterr. Pat. Nr. 15294) hat gefunden, dass ziemlich unabhängig von der Farbe der Füllmasse, aus Lösungen von nicht gewaschenem Rohzucker oder aus Rübensaft auch ohne Anwendung von Knochenkohle ein leicht auszudeckender, völlig weisser Zucker sich gewinnen lässt, wenn man ihnen eine passende Menge eines Gemisches, bestehend aus mit Wasser ge-

kochtem Torf sammt dem Abkochwasser und einfach schwefligsauren Kalk zusetzt, und sie dann nur mechanisch filtrirt. Kalkmilch von 30° Brix wird durch Einleitung gasförmiger schwefliger Säure neutralisirt; Torf, am besten Faserstoffmull, wird in der 80fachen Menge Wasser aufgeköcht. 2 Th. der Aufschlämmung von schwefligsaurem Kalk werden mit 1 Th. Torfbrei gemischt und von diesem Gemisch, je nach der Beschaffenheit der Zuckerlösung, etwa 3 bis 5 l einer 10 k Zucker enthaltenden Lösung zugesetzt und darauf filtrirt.

Wirkung der Schwefligsäure auf Zucker. Nach L. (D. Zucker. 1904, 1642) invertirt die SO_2 reine Zuckerlösungen bei 75 bis 80° stark. Unter 50° ist die Inversion viel schwächer. Die Zugabe von Kalk wirkt auf die Inversion mit SO_2 sehr hemmend. Die Wirkung der schwefligen Säure auf Dünnsäfte bei 75° ist schwach, bei 97 bis 99° stark. Dieselbe ist aber nicht so stark, um bei kleinen Aciditäten grössere Inversionen zu verursachen. Auf Dicksäfte wirkt die SO_2 sehr schwach invertirend.

Das Harm'sche Silicatverfahren wirkt nach H. Dantine (D. Zucker. 1904, 1066) bei Laboratoriumsversuchen saftreinigend.

Die Bedingungen einer guten Trockenscheidung sind nach L. Rosenthal (Centr. Zucker. 1904, 228): 1. Eine rationelle Construction der Scheidepfanne. 2. Der Kalk muss in faustgrosse Stücke zerschlagen und von todtgebrannten Stücken und Asche befreit werden. 3. Der Einwurf des Kalkes muss in kleinen Portionen geschehen. 4. Der Saft muss noch vor der Scheidung auf eine so hohe Temperatur gebracht werden, dass nach der Scheidung kein weiteres Erwärmen nöthig wird. 5. Die Berührungsfläche des Saftes mit dem Kalk muss möglichst gross sein und daher der Kalk in einer flachen Schicht ausgebreitet werden. 6. Die Entfernung des Schmutzes vom Siebboden muss leicht sein. 7. Die Bewegung der Siebtrommel soll eine langsame sein. Sind alle diese Bedingungen erfüllt, dann erzielt man gute Resultate.

Verfahren zum Reinigen von Zucker der Federal Refining Comp. (D. R. P. Nr. 157 376 u. 157 377) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Zucker mit einer durch Einwirkung von Schwefelsäure oder eines Säuregemisches auf Harze, Harzöle, ätherische Oele, Fette, fette Oele, Fettsäuren u. dgl. hergestellten, von freier Schwefelsäure befreiten und im Wesentlichen aus Sulfoverbindungen und Sulfooleaten bestehenden Flüssigkeit behandelt und diese alsdann auf geeignete Weise abscheidet. Zur Trennung einer Sulfoverbindungen u. dgl. enthaltenden Reinigungsflüssigkeit von Zuckerlösungen, fügt man dem Gemisch von Zuckerlösung und Reinigungsflüssigkeit eine diese letztere in den festen Zustand überführende Substanz hinzu und trennt darauf die gereinigte Zuckerlösung von der unlöslich gewordenen Reinigungsflüssigkeit durch Filtration.

Verdampfung. Bei dem Verdampfapparat von A. Wagner (D. R. P. Nr. 153 921) ist zwischen dem unteren Heizkörper H^1 (Fig. 19) und dem oberen H^2 , welcher mit der bekannten Circulationsöffnung O

versehen ist, unterhalb der letzteren ein Vertheilungsteller P^1 und über dem oberen Heizkörper H^2 ein Vertheilungsring P^2 angeordnet. Die Masse tritt in den unteren Theil des Verdampfapparates durch das Rohr S ein; die Dampfzuleitung erfolgt durch die Rohre E^1E^2 , die Ableitung durch die Rohre A^1A^2 ; L^1L^2 sind Entlüftungsrohre. — Die durch das Rohr S eintretende Füllmasse drängt vermöge ihres geringeren spec. Gew. die in dem Heizkörper H^1 bereits verdichtete Flüssigkeit in die Höhe. Diese wird durch den Vertheilungsteller P^1 nach den Seiten, etwa im Sinne der Pfeile S^2 , gedrängt, während die mit einem Theil der verdichteten Flüssigkeit gemischte Füllmasse nach dem Heizkörper H^2 aufsteigt, etwa in dem Sinne der Pfeile S^1 . Für den Heizkörper H^2 wiederholt sich dieser Vorgang, indem die Füllmasse an dem Vertheilungsring P^2 sowohl nach aussen, nach den Wandungen des Apparates, als auch nach

Fig. 19.

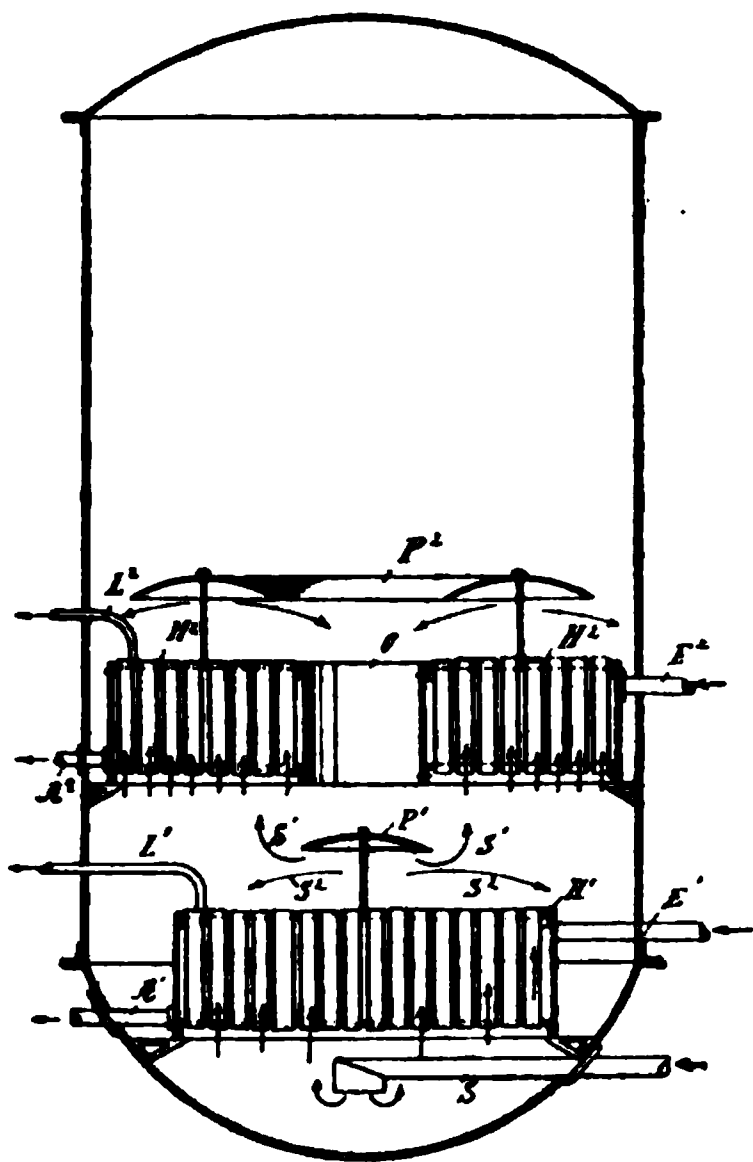
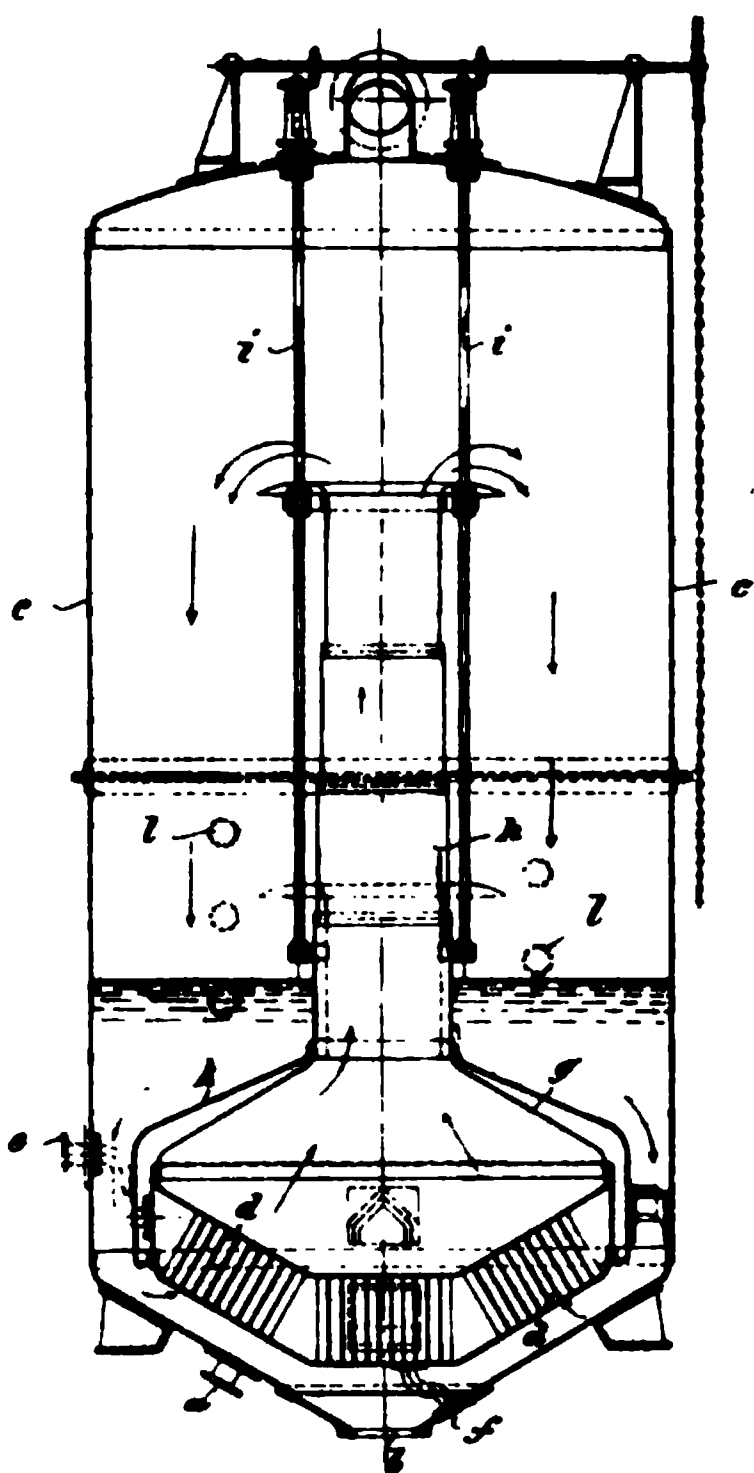


Fig. 20.



innen, nach dem Circulationsrohr O vertheilt wird.

Vacuumkocher. Nach A. Neumann und F. Schröder (D. R. P. Nr. 147 225) ist im unteren Theile des mit Einzugsöffnung a (Fig. 20) und Auslassöffnung b versehenen Gefäßes c die Heizvorrichtung d mit Dampfeinlass e und Condenswasserablass f angeordnet; sie ist oben durch eine Haube g geschlossen, die sich an das Circulationsrohr h anschliesst und eine untere Erweiterung desselben darstellt. Das Cir-

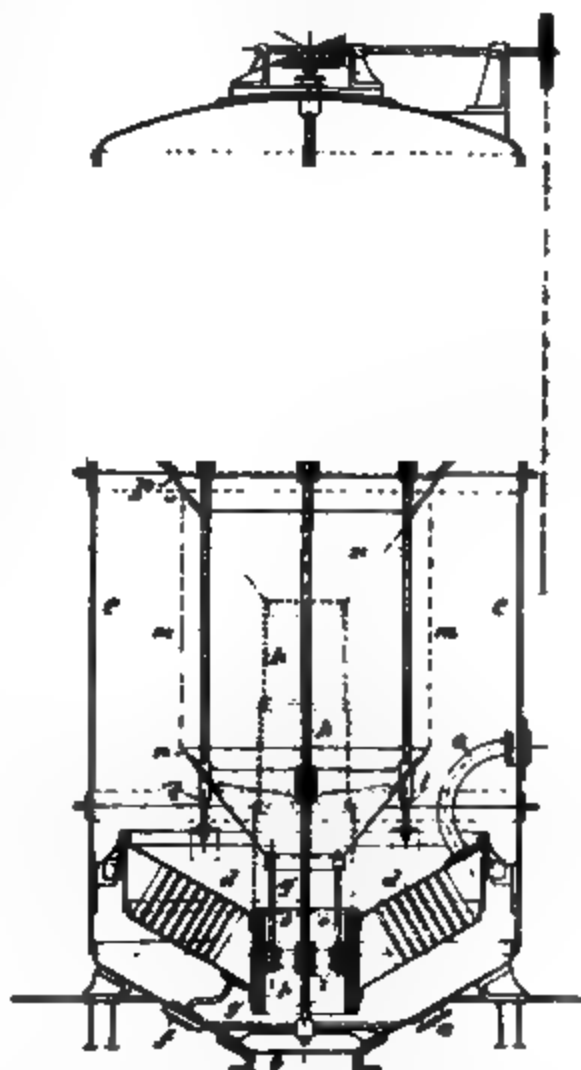
ulationsröhr ist nach Art eines Teleskoprohres verlängerbar, so dass seine obere oder Ausgussöffnung je nach dem Flüssigkeitsstand höher oder tiefer eingestellt werden kann. Die Einstellung erfolgt mittels zweier Schraubenspindeln *i*, und zwar jeweils derart, dass das Niveau der Füllung um ein Beträchtliches unterhalb der Oberkante des Circulationsrohres verbleibt. — Bei Beginn der Arbeit befindet sich das Rohr *h* mit seiner Oberkante in der punktirt angegebenen tiefsten Lage; es wird soviel Ablauf eingezogen, dass er beträchtlich unterhalb dieser Kante steht. Nach dem Anstellen des Heizdampfes tritt Auftrieb durch Wärme innerhalb der Haube *g* und des Rohres *h* ein. Die Wirkung des Auftriebes wird durch die Entwicklung von Dampf und das Platzen der Dampfblasen so unterstützt, dass ein Ueberlaufen der Flüssigkeit über den Rand des Circulationsrohres erfolgt. Ist das Wasser so weit verdampft, dass die über den Rand des Rohres *h* überlaufende Flüssigkeit eine in der Wärme übersättigte Zuckerlösung darstellt, so wird durch die Abkühlung, welche die Lösung im Gefäss erfährt, wo der eingedickte Ablauf eine niedrigere Temperatur hat, als in der Haube und im Circulationsrohr, Kornbildung veranlasst. Man zieht nun unter entsprechender Einstellung des Circulationsrohres *h* Ablauf durch *a* nach. Die Circulation setzt sich fort, der Wassergehalt des neu hinzugezogenen Ablaufes verdampft, das gebildete Korn reichert sich an und wächst. Man wiederholt das Nachziehen so oft, bis schliesslich der Apparat bis zum höchsten Stande gefüllt ist. Man lässt nun den Apparat in derselben Weise weiter kochen. Hierdurch wird das Korn, welches im Gefäss *c* nach unten sinkt, fortgesetzt durch die Oeffnungen des Heizapparates hindurch in die Haube gesaugt und vom Wärmeauftrieb durch das Rohr *h* in das Gefäss zurückgefördert. Dieser Vorgang wiederholt sich während der ganzen Dauer des Kochens mit der Wirkung, dass die Krystallisation in vollkommener Weise vor sich geht. Ist die Krystallisation so weit vorgeschritten, dass ein weiteres Wachsen des Kornes nicht mehr zu erwarten ist, so lässt man die Masse durch die Oeffnung *b* in Kühlmaischen ab und geht zur Verkochung einer weiteren Ablaufmenge über. — Luftmantel *k* sichert die Füllung des umschliessenden Raumes gegen Erwärmung durch den Heizapparat *d* und die Haube *g*. Zu demselben Zweck kann auch, wie punktirt angegeben, eine von Kühlwasser durchströmte Schlange *l* angeordnet oder der Apparat mit einem Kühlmantel umhüllt werden.

Vacuumkocher. A. Neumann (D. R. P. Nr. 156 022). Im unteren Theile des mit Einzugsöffnung *a* (Fig. 21) und Auslassöffnung *b* versehenen Kochers *c* ist möglichst nahe am Boden die Heizvorrichtung *d* mit Dampfeinlass *e* und Wasserablauf *f* angeordnet. Das nach Art eines Teleskoprohres verlängerbare Umlaufrohr *g* reicht unten durch die Heizvorrichtung hindurch, während es im zusammengeschobenen Zustande oben etwa mit der Innenkante der Heizvorrichtung abschneidet. In einem gewissen Abstand oberhalb des engsten Theilrohres *h*, welches durch Mutter *i* mit der Schraubenspindel *k* gekuppelt ist, liegt ein Trichter *n* auf Bündeln *l* der Führungsstangen *m* auf. Wird beim ersten Nachziehen

das Theilrohr *k* durch Drehung der Spindel *k* herausgezogen, so dichtet es zunächst durch die Stangen *o* geführt, gegen den Trichter *n* ab und nimmt ihn bei jeder folgenden Verlängerung des Umlaufrohres mit. In geeigneter Tiefe unter dem höchsten Stande, welchen die Füllung schliesslich einnehmen soll, ist im Kocher ein eine Fortsetzung des Trichters *n* bildender Hohlkegelstutzen *p* befestigt, gegen welchen sich der Trichter nach der letzten Verlängerung des Umlaufrohres dicht anlegt. — Im Anfang des Verkochens ist das Umlaufrohr *g* zusammengeschoben und dabei vom Trichter *n* durch den freien Raum *q* getrennt. Der nur den unteren Theil des Raumes anfüllende erste Einzug steigt beim Kochen vom Boden durch die Heizvorrichtung auf und gelangt durch den Raum *q* unmittelbar in das Umlaufrohr *g*, in welchem er nach unten sinkt. Ist nun genügend Korn gebildet, so wird durch Nachzug die Füllung erhöht und das Umlaufrohr durch Herausziehen des ersten Theilrohres *k* verlängert, wobei dieses gegen den Trichter abdichtet. Nunmehr ist die aus der Heizvorrichtung kommende Flüssigkeit gezwungen, ihren Weg nach oben zu nehmen, und indem sie hierbei gegen den Trichter stösst, wird sie seitlich nach der Kocherwandung zusammengedrängt und dadurch zum Ueberschlagen und Einfallen in den Trichter gebracht, aus dem sie in das Umlaufrohr sinkt. Da bei jeder folgenden Verlängerung der Schluss zwischen Umlaufrohr und Trichter bestehen bleibt, vollzieht sich nicht nur der Umlauf ununterbrochen in der beschriebenen Weise, sondern es erfährt auch die Krystallisation eine fortdauernde, beim Durchgang durch die Zusammendrängungszone nach oben sich verstärkende Förderung. Schliesslich dichtet der Trichter gegen den Stutzen *p* ab, so dass die Zusammendrängung in dieser Zone erheblich verstärkt wird.

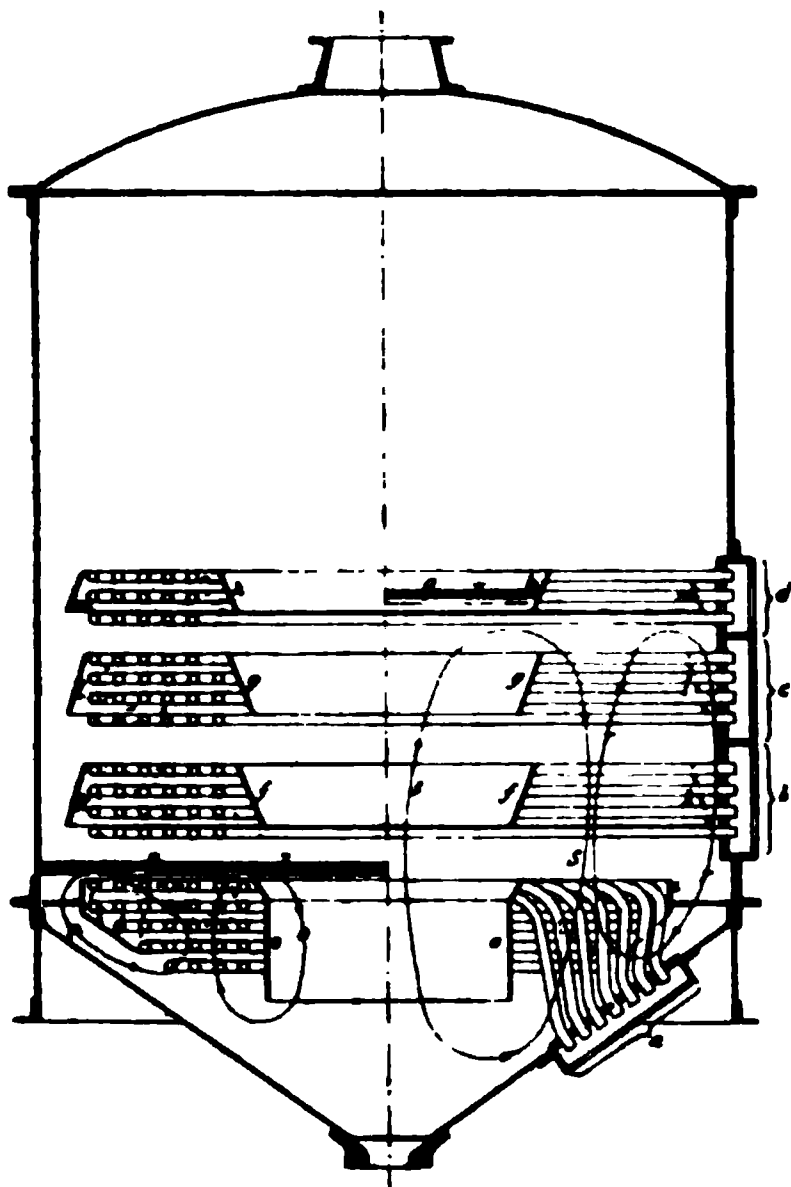
Regeln des Flüssigkeitsumlaufes in Verdampfapparaten. Nach Hallesche Maschinenfabrik vorm. Riedel & Kemnitz (D. R. P. Nr. 147916) werden in einem Apparat, in welchem die Heizflächen in voneinander unabhängigen Etagen angeordnet sind, was z. B. durch Verwendung sog. Lyraschlangen in vier getrennten

Fig. 21.



Systemen *a b c d* (Fig. 22) geschehen kann, statt eines festen, in seinem Verlauf ununterbrochenen, inneren Fallrohres und eines in seiner Höhe unveränderlichen Mantels am Umfang der Heizfläche kurze, zweckmässig kegelförmige, unbeheizte Rohr- bez. Ringstücke innerhalb und ausserhalb der Heizfläche, und zwar für jedes Heizsystem je eines angeordnet. Zwischen diesen eingehängten Ringen verbleiben solche Zwischenräume, dass die Lösung oder Masse je nach der Füllung des Apparates nach ihrem Hochsteigen an den Heizflächen auch schon zwischen dem ersten und zweiten oder zweiten und dritten, oder dritten und vierten Heizsystem hindurch sowohl nach dem inneren Fallraum als auch nach den äusseren, ringförmigen Zonen gelangen und in diesen nach unten fallen kann.

Fig. 22.



Steht z. B. der Saft in der Höhe *n*, so findet der Durchtritt durch die Spalten zwischen *e* und *f* und *i* und *k* auf den Wegen *o* und *p* statt. Ist der Saft dagegen z. B. bis in die Höhe *q* gekommen, so erfolgt der Umlauf durch die Spalten zwischen *g* und *h* und *l* und *m* auf den Wegen *r* und *s*, sofern im letzteren Fall die Massen nicht noch, ihrem Auftrieb folgend, auch zum Theil den oberen Rand von *h* und *m* überfliessen. Bei höheren Füllungen werden dann auch Theilströme, d. i. Abzweigungen vom Hauptstrom, durch die tieferliegenden Spalten zwischen den centralen Rohrstücken *e f g h*, nach innen in diese einfallend, und zwischen den Ringstücken *i k l m* hindurch, nach aussen am Umfang herunterführend, entstehen und den Umlauf der Massen fördern.

Verkocher mit Umlaufrohr. Nach F. Hallström (D. R. P. Nr. 154 797) treiben die Dampfblasen ausserhalb des Rohres die Masse nach oben, die dann im Rohre nach unten sinkt, oder im umgekehrten Sinne, je nachdem man das Umlaufrohr durch den Heizkörper nach unten durchführt oder es darüber baut. Bei jedem beliebigen Höhenstand der kochenden Masse kann diese dann ungehindert in das Umlaufrohr ein- oder austreten, ohne dass ihr die Dampfblasen folgen können, wenn man an dem Umlaufrohr zweckmässig z. B. wechselständig oder schraubenförmig angeordnete Oeffnungen oder Schlitzze *v* (Fig. 23) anbringt, an denen in gleicher Weise angeordnete Prallbleche *b* entweder aussen oder innen befestigt sind. Durch die Oeffnungen *v*, von denen in jedem Höhen-

stand ein solches Paar angeordnet ist, wird die Masse in das Umlaufrohr hineingezogen oder aus demselben herausgedrückt, je nachdem die Dampfblasen ausserhalb oder innerhalb des Rohres sich befinden. Die Prallbleche *b* sind so angeordnet, dass sie die Masse in das Umlaufrohr hinein- oder herausdrücken, ohne dass die Dampfblasen folgen können, da diese durch die Oeffnungen *v* nicht hindurchgehen können.

stand sich immer mindestens eine befindet, kann die Masse ungehindert ein- oder austreten, während die Dampfblasen, durch die Prallbleche *b* daran gehindert, immer nur zum Auftrieb der Masse dienen. Es ist dadurch die kochende Masse getrennt in solche Masse, die mit Dampfblasen durchsetzt und dadurch leichter ist, und in solche, die frei von Dampf-

blasen, also schwerer ist und deshalb Neigung hat, nach unten zu sinken, wodurch der gewünschte Umlauf herbeigeführt wird. (Vgl. Bd. 1, 506.)

Einführungsrohre für Vacuumverkocher und Krystallisationsgefässe. Nach A. Gräntzdörffer (D. R. P. Nr. 144192) muss zur Herbeiführung einer guten Krystallisation des Zuckers, sei es im Vacuum, sei es in besonderen Krystallisationsgefässen, der neu ein-

Fig. 23.

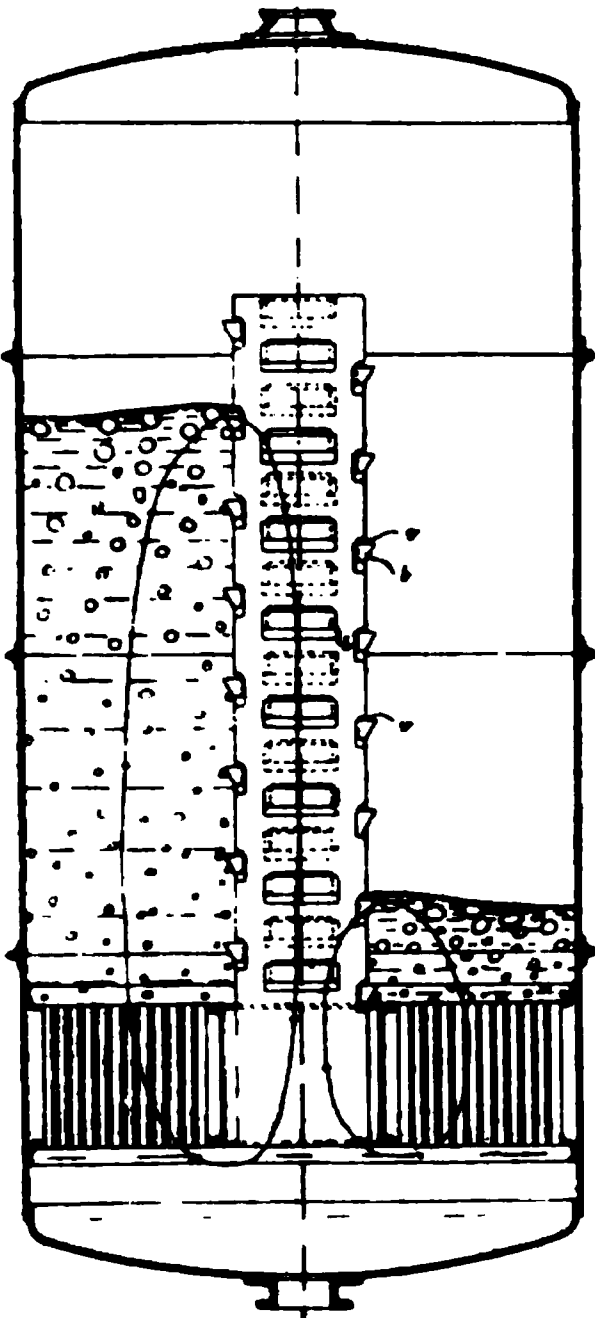


Fig. 24.

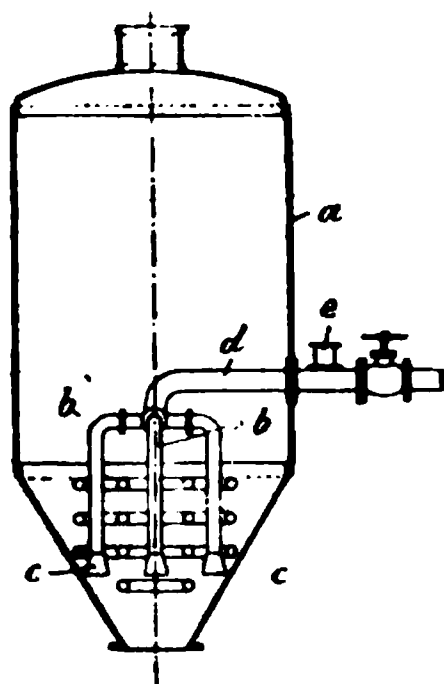
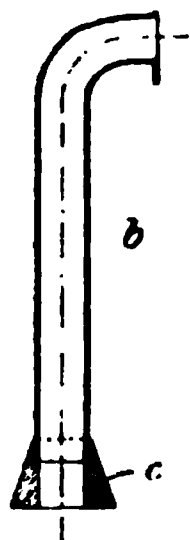


Fig. 25.



tretende Saft die gleiche Temperatur haben wie der bereits im Vacuum oder Krystallisationsgefäss befindliche; ferner soll der eintretende Saft mit dem vorhandenen eine möglichst ausgebreitete Berührungsfläche haben. Zur Erfüllung dieser Bedingungen dient eine Einrichtung, welche darin besteht, dass im Innern des Vacuums oder der Gefässe eine Gruppe senkrechter, unten offener Rohre *b* (Fig. 24 und 25), oder ein solches Rohr angeordnet ist, deren Gesamttumfang grösser ist als der des Zuführungsrohres *d*. Durch diese Anordnung wird bewirkt, dass der durch die Rohre *d* bez. *b* einströmende Saft ganz oder annähernd diejenige Temperatur annimmt, die der Saft im Gefässe besitzt, da entweder der Gefässinhalt für den Rohrinhalt oder umgekehrt der Rohrinhalt für den Gefässinhalt als Heizmittel dient. Die Vergrösserung des Gesamttumfanges aller Rohrmündungen bewirkt eine Auflösung des austretenden Saftes in Schichten von möglichst grosser Oberfläche, wodurch die ausgebreitete Berührung mit dem Gefässinhalte herbeigeführt wird. Diese

Wirkung wird noch dadurch erhöht, dass die Rohre *b* an ihren unteren Enden pyramiden- oder kegelförmige oder ähnliche Verdickungen *c* mit wagrechter Unterfläche besitzen, deswegen ihr Umfang eine weit längere Abströmungskante als die Rohrmündung selbst bietet.

Liegender Vacuumkochapparat. Nach H. Karlik und J. Czapikowski (D. R. P. Nr. 147675) sind in den Stirnböden 2 u. 3 (Fig. 26 u. 27) des Körpers des Vacuumkochers die Hohlzapfen eines Mischapparates gelagert. Jeder von den beiden Hohlzapfen 4, 5 bildet ein Stück mit einer Hohlscheibe, in deren Hohlarms 7, 8 mit ihren beiden offenen Enden wagrechte Rohre 6 eingesetzt sind, ohne den ganzen

Fig. 26.

Fig. 27.



Kreisquerschnitt auszufüllen. Scheiben 9, 10, durch welche die Röhren 6 hindurchgehen, dienen als Versteifung. Die Hohlkörper 7, 8 sind in der Mitte durch eine Welle 11 verbunden, auf welcher die Versteifungsscheiben 9 und 10 gelagert sind. Der Mischapparat bestreicht mit einem oder mehreren an seinem Umfang befestigten Spiralmessern 12, welche sich über die ganze Bodenlänge mit 1 bis 2 Windungen erstrecken, den ganzen Boden von einem bis zum entgegengesetzten Ende. An dem einen Ende des Bodens ist eine durch ein Auslassventil 13 verschliessbare Oeffnung angebracht. An dem einen Hohlzapfen ist ein Einlassventil 4 angeschlossen. Der andere Hohlzapfen 5 des Mischapparates, welcher das Schneckenrad 15 trägt, ist in dem Arme 16 gelagert und wird mittels einer in das Schneckenrad 15 eingreifenden, auf der Welle 17 aufgekeilten Schnecke und eines Riemengetriebes 18 oder in sonstiger Weise in Umdrehung versetzt. Je nach Bedarf wird durch das Ventil 14 und den Zapfen 4 entweder heisser Dampf oder kaltes Wasser in die Rohre 6 eingelassen und das Heizmittel durchströmt die Rohre 6, um alsdann durch die Oeffnung 19 abgeleitet zu werden. In diesem Apparate wird der Saft, wenn man den Mischapparat in Umdrehung versetzt und mit heissem Dampf beheizt, ohne Schwierigkeit bis auf 3 bis 4 Proc. Wassergehalt eingekocht. Unter fortwährendem Mischen wird dann der ein-

gekochte Saft mit etwa 6 bis 8 Proc. Sirup o. dgl. verdünnt, und anstatt Dampf lässt man durch die Röhren des Mischapparates kühles Wasser strömen. Diese verdünnte und abgekühlte Füllmasse wird durch Oeffnen des Ventils 13 unter fortwährendem Umdrehen des Mischapparates abgelassen, wobei die Abstreifmesser 12 auch die sonst auf dem Boden des Vacuums leicht verbleibende Masse vollständig abstreifen und entfernen. (Vgl. Bd. 1, 506.)

Saftfänger, durch den die Safttheilchen aus den Brüden mittels Wirbelbewegung abgeschieden werden, von A. Müller (D. R. P. Nr. 150 364) ist gekennzeichnet durch die Verbindung eines mit tangentialen Schlitzten versehenen trichterförmigen Behälters mit einem in der Mitte des Behälters angeordneten Pinsel.

Die mechanischen Behelfe bei der Verdampfung und Verkochung bespricht A. Gröger (Oesterr. Zucker. 1904, 212), — W. Greiner (Centr. Zucker. 1904, 418 u. 461) die Heizkörper in Verdampfapparaten. (Vgl. Oesterr. Zucker. 1904, 902.)

Liegende Verdampfapparate sind nach Zscheye (Z. Zucker. 1904, 447) den stehenden vorzuziehen.

Vorrichtung zur selbstthätigen Regelung der Heizdampfzuführung für periodisch arbeitende Flüssigkeitsanwärmeapparate, bei denen das Dampfeinlassventil durch einen in dem Wärmeapparat angeordneten, mittels Hebelwerkes mit der Ventilspindel verbundenen Schwimmer entsprechend dem Flüssigkeitsstande eingestellt, d. h. geöffnet und geschlossen wird, von Schneider & Helmecke (D. R. P. Nr. 146 490) ist dadurch gekennzeichnet, dass in diese Hebelverbindung eine Sperrkuppelung eingeschaltet ist, welche von einem Elektromagneten, der mit einem im Anwärmeapparat angebrachten und in bekannter Weise mit Contactvorrichtung versehenen Thermometer in Verbindung steht, derartig beeinflusst wird, dass das Dampfeinlassventil bei Erreichung des gewünschten Temperaturgrades selbstthätig geschlossen wird.

Sirupkochen bespricht K. Cerny (Z. Böhmen 28, 479). Danach müssen die Grünsirupe vor dem Verkochen bis zur Phenolphthaleinneutralität geschwefelt werden, falls sie nicht schon an und für sich aus dem Betriebe schwach alkalisch waren. Auch die Phenolphthaleinalkalität beim Dicksaft bewege sich in den Grenzen von 0,02 bis 0,04, da bei einer derartig basischen Beschaffenheit die Krystallisation der Füllmassen eine viel energischere ist. Es empfiehlt sich die Sirupe zu filtriren und zwar mittels der billigeren und weniger beschwerlichen Sandfiltration. — Bei der Verkochung auf Korn muss die Masse im Vacuum geführt werden, damit die Berührung der Krystalle mit der frischen Mutterlauge öfters erneuert würde und keine Karamelisirung eintrete, wodurch sich ein scheinbar niedrigerer, aber unrichtiger Quotient ergeben würde. Das Rühren hat an allen Stellen des Vacuums zu geschehen. — Es empfiehlt sich beim Verkochen die Temperatur um 5 bis 10° zu wechseln, um die Krystallbildung zu fördern. Auch das sog. Abwaschen der Krystalle

im Vacuum selbst erniedrigt die Viscosität und leistet der Krystallisation des Zuckers Vorschub. — Das Nachkrystallisiren der Füllmasse geschieht in den Rührwerken, doch darf die Herabsetzung der Temperatur der Massen keine plötzliche sein und sie darf überhaupt nicht unter 50° sinken, soll sich die Masse ausschleudern lassen. — Es empfiehlt sich in die fertigen Sude, sei es im Vacuum, sei es in den Rührwerken, Melasse behufs leichteren Ausschleuderns der ausgekörnten Masse einzuziehen. Man muss darauf achten, dass der Quotient der Grünsirupe nicht über 80 Proc., sondern wenigstens 78 Proc. betrage; das lässt sich durch kürzeres Ausschleudern des I. Productes, bez. durch Einziehen von Grünsirup in die I. Füllmasse beim Verkochen, bez. in den Betrieb, z. B. bei der II. mittleren Saturation erreichen. Hier werden allerdings auch Grenzen gezogen von der Zeitdauer, wie lange ein schlechter ausgeschleudertes Erstproduct lagern kann. — Der gesamte Transport der I. Füllmasse mit der Schnecke sollte in Wegfall kommen, weil durch Zermahlung der Körnchen der Quotient des Sirups erhöht wird. Auch die Zugabe von angewärmten Sirupen und Melassen zur I. Füllmasse behufs leichteren Transportes und Ausschleuderns ist von Nachtheil, da ein Theil der kleinen Krystalle dadurch aufgelöst und der Quotient des Sirups erhöht wird. — Die Grünsirupe sind auf 6 bis 7 Proc. Trockensubstanz einzukochen. Bei 9 bis 10 Proc. Trockensubstanz wird nicht der normale Quotient der Melasse erzielt, als welcher 60 bis 61,5 Proc. zu erachten ist.

Die Siedepunkte von Zuckerlösungen bestimmte H. Claassen (Z. Zucker. 1904, 1159). Statt der Siedetemperaturen sind die Erhöhungen des Siedepunktes angeführt, damit die Tabelle nicht nur für Atmosphärendruck, sondern für jeden Druck benutzt werden kann.

Procente Trocken- substanz der Lösungen	Siedepunkts-Erhöhung bei einer Reinheit der Lösung von				
	100	93	83	73	62
5	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
10	0,1	0,1	0,1	0,15	0,2
15	0,2	0,2	0,25	0,25	0,35
20	0,3	0,3	0,35	0,40	0,5
25	0,45	0,45	0,5	0,6	0,75
30	0,6	0,65	0,7	0,85	1,1
35	0,8	0,85	1,0	1,2	1,5
40	1,05	1,15	1,35	1,6	1,95
45	1,4	1,55	1,75	2,1	2,5
50	1,8	2,0	2,25	2,7	3,15
55	2,3	2,6	3,0	3,5	4,0
60	3,0	3,8	3,8	4,5	5,0
65	3,8	4,25	4,8	5,6	6,2
70	5,1	5,4	6,2	7,0	8,0

Procente Trocken- substanz der Lösungen	Siedepunkts-Erhöhung bei einer Reinheit der Lösung von				
	100	93	88	73	62
75	7,0	7,3	8,5	9,2	10,3
80	9,4	10,0	11,4	12,2	13,6
85	13,0	13,4	15,9	16,9	18,2
90	19,6	(20,0)	(22,0)	24,7	26,9
92	24,0	—	—	—	—
94	30,5	—	—	—	—

Versuche im Grossen beweisen, dass die Siedepunkte der Lösungen bei sonst gleichen Verhältnissen unter Luftleere genau ebenso erhöht werden wie unter Atmosphärendruck. Daher haben die in der Tabelle gegebenen Zahlen für jeden Druck, unter dem die Zuckerlösungen sieden, volle Gültigkeit.

Den Einfluss der Temperatur der Heizflächen auf die Zuckerzerstörung alkalischer Dicksäfte prüfte F. Stolle (D. Zucker. 1904, 1701) in Kochflaschen mit Rückflusskühler:

60 procentige Zuckerlösung 12 Stunden lang erhitzt.

	Original- lösung	100° entspr. 1,0 Atm.	110° entspr. 1,5 Atm.	120° entspr. 2,0 Atm.	130° entspr. 3,0 Atm.	140° entspr. 3,5 Atm.	150° entspr. 5 Atm.	160° entspr. 6,0 Atm.
Viscosität 20°	1' 41 ² / ₃ "	1' 38"	1' 36 ³ / ₅ "	1' 34"	1' 38 ¹ / ₅ "	1' 37"	1' 35 ³ / ₅ "	1' 33 ³ / ₅ "
Polarisation .	60	57,85	45,67	28,57	42,86	34,00	20,46	4,8
Zucker nach Clerget. .	59,71	58,65	48,79	36,04	46,91	39,94	29,74	18,08
Proc. Invert- zucker . .	0,0	2,12	14,25	23,40	17,73	24,42	35,66	43,41
Alkalität . .	8,2	4,65	11,5	23,9	12,75	16,75	23,50	35,25
	cc ¹ / ₁₀₀ Säure	cc ¹ / ₁₀₀ Normal-Lauge.						
Die Heizfläche ist heisser als die bei 103,0° siedende Flüssigkeit um		7°	17°	27°	37°	47°	57°	

Die Zerstörung des Zuckers steigt nicht so gleichmässig mit der Temperatur wie man annehmen könnte. Man findet eine beständige Abnahme der Polarisation bis zu der Temperatur 120°; bei 130° ist die Zersetzung wiederum geringer als bei 120°, um dann mit steigender Temperatur bis 160° wieder zuzunehmen. Aber nicht nur die Polarisation, sondern alle übrigen Zahlen zeigen dieselbe Eigenthümlichkeit.

65 procentige Zuckerlösung 12 Stunden lang erhitzt.

	Original- lösung	100° entspr. 1,0 Atm.	110° entspr. 1,5 Atm.	120° entspr. 2,0 Atm.	130° entspr. 3,0 Atm.	140° entspr. 3,5 Atm.	150° entspr. 5 Atm.	160° entspr. 6,0 Atm.
Viscosität 20°	3' 46"	4' 18 ⁴ / ₈ "	4' 51 ¹ / ₈ "	4' 63 ³ / ₈ "	3' 35 ⁴ / ₈ "	4' 2 ¹ / ₈ "	3' 51 ³ / ₈ "	3' 59 ¹ / ₈ "
Polarisation .	65,26	62,93	35,65	31,49	4,15	22,34	-12,26	+ 5,55
Zucker nach Clerget . .	64,98	63,34	42,79	39,32	18,76	32,45	24,03	19,80
Proc. Invert- zucker . .	0,0	1,75	24,24	34,48	49,82	34,84	61,27	53,53
Alkalität . .	7,75	6,75	19,0	26,25	44,5	27,75	50,0	38,5

Die Zuckerzerstörung durch Wärme untersuchte eingehend O. Molenda (Oesterr. Zucker. 1904, 862). Die Zuckerzerstörung durch Wärme und die hierbei auftretenden Begleiterscheinungen, wie Alkalitätsverlust, Erhöhung der Farbe und Veränderung des Reduktionsvermögens, sind abhängig von der Höhe und Dauer der Temperatur. Sie fällt und steigt mit derselben. Neutrale Lösungen werden beim Erwärmen bald sauer, reductionsfähig und invertirt, wodurch Zucker zerstört wird, u. zw. in höherem Maasse als dies in alkalischen Lösungen der Fall ist. Der beim Erwärmen neutraler Zuckerlösungen eintretende Zuckerverlust scheint bei reinen Lösungen bedeutender zu sein als bei unreinen; wenigstens deuten dies die Reductionszahlen an. Die beim Erwärmen alkalischer Zuckerlösungen (ob rein oder unrein) eintretenden Zersetzungen lassen sich in keiner Weise mit dem Reduktionsvermögen in Zusammenhang bringen, woraus folgt, dass die beim Erwärmen alkalischer Zuckerlösungen sich bildenden karamelartigen Zersetzungsproducte kein wesentliches Reduktionsvermögen besitzen. — Die eintretende Zunahme der Farbe ist beim Erwärmen alkalischer Zuckerlösungen eine vielfach grössere als bei neutralen, bez. sauren Lösungen. Daraus geht hervor, dass die karamelartigen Abbauprodukte, die sich beim Erwärmen alkalischer Zuckerlösungen bilden, eine beträchtlich grössere Färbekraft besitzen als jene färbenden Abbauprodukte des Invertzuckers, die sich in neutralen, bez. sauren Lösungen bilden. — In stark alkalischen Lösungen ist unter sonst gleichen Verhältnissen die Zunahme der Farbe etwas grösser als in schwach alkalischen, doch ist dieses Plus nur gering im Verhältniss zum Alkalitätsunterschiede. Natrium- und Kaliumalkalitäten bewirken beim Erwärmen eine intensivere Färbung als Kalkalkalität. Die Lakmusalkalität ist kein Anzeiger für die beim Erwärmen von Zuckerlösungen eintretende Reduktionsfähigkeit derselben. Dagegen geht unter gewöhnlichen Verhältnissen die Phenolphthaleïnalkalität erst verloren, bevor die Lösung reductionsfähig wird, doch können auch hier Ausnahmen unter aussergewöhnlichen Verhältnissen eintreten.

Unbestimmbare Verluste im Fabrikbetriebe. Nach M ü g g e (D. Zucker. 1904, 697 u. 1225) hat man mit einem kleinen

Procentsatz unbestimmbarer Zuckerverluste im Betriebe stets zu rechnen, welcher aber im normalen Gange der Verarbeitung 0,25 Proc. nicht überschreiten sollte und nur bei Verarbeitung anormalen Rohmaterials eine höhere Grenze bis zu 0,6 Proc. erreichen dürfte (vgl. Z. Zucker. 1904, 888). — Nach Weiland (das. S. 1226) lässt der Gehalt des Rübenrohsaftes an freien organischen Säuren seine Inversion wahrscheinlich erscheinen. Solchergestalt können unsere Brüdenvorwärmer, Dampfc calorisatoren und Messapparate ansehnliche Zersetzungsherde werden, zumal der fertig angeheizte Rohsaft bei jedem Wechsel nur zur Hälfte nach der Saturationspfanne abgelassen wird, während sich die zurückbleibende Hälfte mit dem neu hinzutretenden Saft innig mischt, um wiederum bis nahe Siedetemperatur erhitzt zu werden. — Hanus und Hruska (Z. Böhmen 28, 348) beobachteten solche Verluste bei der Saftreinigung. — A. Traub (Centr. Zucker. 1904, 802) macht auf Infection durch Dicksaftbehälter aufmerksam.

Wärmeverluste in Zuckerfabriken. Nach H. Claassen (Centr. Zucker. 1904, 1002) wurden auf 100 k Rüben 63 k Dampf aus Speisewasser von 95° erzeugt. 1 k Wasser wurden daher für den Uebergang in Dampf ungefähr 560 w zugeführt. Die so erzeugte Wärme geht auf folgenden Wegen wieder aus der Fabrik hinaus (alles umgerechnet in k Dampf von 560 w, um den Vergleich mit der zugeführten Dampfwärme zu haben).

	Wärme in Proc. der k Dampf eingeführten Wärme	
1. Auf dem Wege von den Kesseln bis zur Verdampfstation:		
a) durch Arbeitsleistung	2,0	3,2
b) durch Abkühlung in den Rohrleitungen und Cylindern	4,0	6,3
2. Im Fallwasser	29,0	46,0
3. Im überschüssig ablaufenden Brüdenwasser . .	8,0	12,7
4. In den Füllmassen und Zuckern	1,0	1,6
5. In den ausgelaugten Schnitzeln und Abwässern der Diffusion	5,0	8,0
6. Im Schlamm der Filterpressen	1,0	1,6
7. Durch Abkühlung der Säfte in den Rohrleitungen, Pfannen, Anwärm- und Verdampfapparaten, sowie bei der Saturation	8,0	12,7
8. Unbestimmbare Verluste durch Undichtigkeiten, beim Ausdämpfen u. s. w.	5,0	7,9
	<hr/> 63,0 k = 100,0 Proc.	

Zuckergewinnung. Die Vorrichtung an einem säulenförmigen Krystallisationsbehälter von R. Fölsche und F. Nowak (D. R. P. Nr. 148 354) bewirkt, dass die im Behälter krystallisierende blank oder auf Korn gekochte Zuckerfüllmasse unter möglichster Erhaltung ihrer Schichtung vom Umfange nach der Mitte und umgekehrt bewegt wird. Bei dem säulenförmigen Krystallisationsbehälter

mit Rührwerk *b* (Fig. 28 u. 29) im unteren Theile ist die Welle *c* bis in die obere Hälfte der Säule verlängert und zonenweise mit Armen besetzt,

Fig. 28.

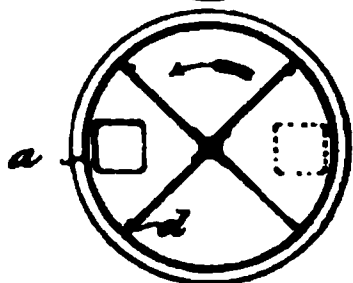
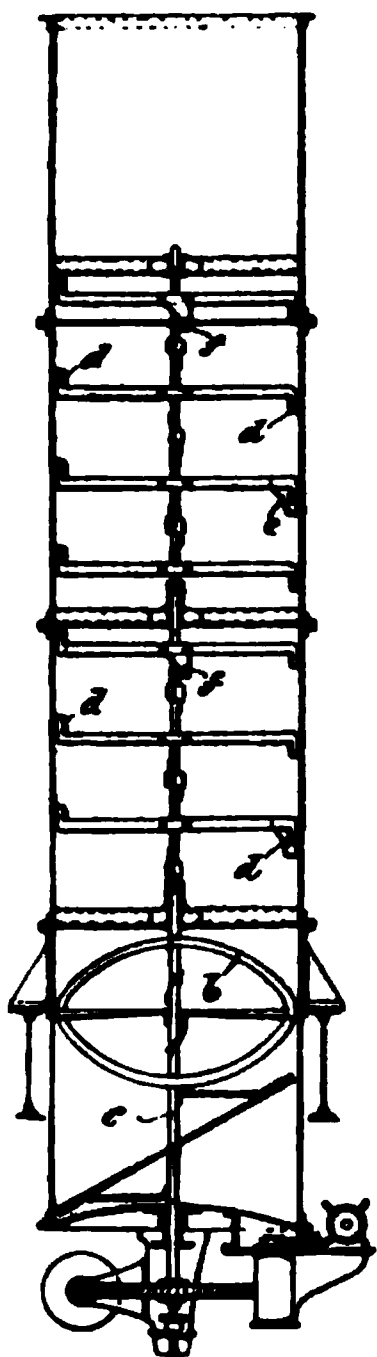


Fig. 29.

welche an den äusseren Enden zum Abstreichen der Masse von der Säulenwand und zum Abwärtsdrücken derselben Schaufeln *d* tragen; in Abständen sind diese Abstreicher mit schräg stehenden Schaufeln *e* vereinigt, welche der Masse eine Bewegung nach der Mitte zu ertheilen. Ebenso sind in passenden Abständen in der Mitte an der Welle schräge Schaufeln *f* so angeordnet, dass sie der Masse eine Bewegung nach dem Umfange hin ertheilen.

Vorrichtung zum Mischen und gleichmässigen Abkühlen oder Anwärmen von der aus dem Vacuum abgelassenen, kornbildenden Zuckermasse, welche nach und nach auf eine niedrige Temperatur, z. B. auf 25° abgekühlt werden muss, damit das Korn bei fortgesetztem Durchrühren noch weiter wachsen kann. Um nach H. Karlik und J. Czapikowski (D. R. P. Nr. 148 327) die verdickte Masse aus der Maische abziehen zu können und sie im Fliesen zu erhalten, muss sie wieder, z. B. auf 45°, angewärmt werden, was ebenfalls unter Mischen geschieht. Die Rohre sind in einer Spirallinie versetzt angeordnet.

Rührwerk für Sudmaischen. H. Winter (D. R. P. Nr. 150 629) ändert das Pat. 140 993 (J. 1903, 257) dahin, dass am inneren Mantel des Rührgefässes Reihen von Hemmungstiften so angebracht werden, dass die Rührstäbe bei der Umdrehung dagegenschlagen, um eine Erschütterung und ein Abgleiten der Breimassen von den Stäben zu veranlassen.

Maischapparat für Zuckerfüllmasse von J. Ragot und H. Tourneur (D. R. P. Nr. 151 254) hat eine Verbindung zweier oder mehrerer Schlangenrohre von entgegengesetztem Gang auf einer wagrechten Welle; Stösse, welche die Masse sonst auf die Schraubengänge ausübt, treten bei der Benutzung nicht ein. Die wagrechte Welle besteht dementsprechend auch aus zwei oder mehreren Abtheilungen. Die Abtheilungen der Welle und die Rohrschlangen sind mittels eines Rohrsystems derart miteinander verbunden, dass ein ununterbrochener Kreislauf der Kühlflüssigkeit, welche in bekannter Weise an einer Stelle des Apparates ein- und an derselben Stelle auströmt, nachdem sie die Schlangenrohre passirt hat, erzielt wird. An den Rohrschlangen sind, wie in allen solchen Apparaten, Misch-

flügel angebracht, um ein wirksames Durchmischen der Masse zu erreichen.

Zur Abscheidung des Schaumes von Zuckersäften u. dgl. ist nach F. Zickerick (D. R. P. Nr. 147 669) im oberen Theile des Saftgefäßes ein den Schaum von dem Saft trennender Trichter mit Durchbrechungen eingebaut.

Die Gewinnung von Zucker aus seinen Lösungen will E. Loumeau (D. R. P. Nr. 148 029) durch Ausfrieren mittels flüssiger Luft bewirken.

Centrifuge von J. W. Macfarlane (D. R. P. Nr. 150 933) hat zwei Kanäle für die Abläufe und eine oberhalb dieser Kanäle angeordnete, senkrecht verschiebbare Wand, durch deren jeweilige Einstellung der Ablauf in die verschiedenen Kanäle geleitet wird; diese Wand ist auf Rollen gelagert und mit schrägen Anlaufflächen versehen, so dass sie mit Hilfe eines Zahnradgetriebes u. dgl. gedreht und dadurch gehoben oder gesenkt werden kann.

Vorrichtung zur Trennung von Abläufen innerhalb der Schleuder nach H. Winter (D. R. P. Nr. 148 748).

Schleuder für Zucker u. dgl. Nach W. Wehrspann (D. R. P. Nr. 152 269) wird die scharfe Trennung der Abläufe mittels an der Innenseite des Schleudergehäuses drehbarer, senkrechter und an ihren Kanten mit Dichtungen versehener Flügel in der Weise erzielt, dass je zwei dieser Flügel in ihrer Endstellung nur nach je einer von zwei Sammelrinnen führende, im Boden der Schleuder befindliche Ablassöffnungen freigeben oder verschliessen. Die Flügel gleiten bei ihrer Umstellung in Aussparungen des Bodens, so dass die Bodenfläche von der Unterkante der Flügel gereinigt und zu demselben Zweck gegebenenfalls auch die untere Fläche des Deckels der Schleuder von den Oberkanten der Flügel bestrichen wird.

Centrifuge mit mehreren übereinander angeordneten Scheideräumen. Nach H. Rahrbach und W. Goergen (D. R. P. Nr. 154 351 u. 154 352) werden diese Scheideräume als geschlossene Kammern durch Aufeinanderschieben oder Ineinanderschrauben von je zwei mit Rändern versehenen Zwischenwänden auf einer achsialen Büchse gebildet.

Selbstthätig nach unten entleerende Schleudermaschine mit zwei in gleicher Richtung umlaufenden, sich umschliessenden Siebmänteln von V. Lapp (D. R. P. Nr. 148 388) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Nabe des äusseren Siebmantels als Hohlkörper ausgebildet ist, der den inneren Siebmantel von oben umfasst und in ihn hineinreicht.

Die Herstellung trockener Zuckerfüllmasse geschieht nach A. Ollier (D. R. P. Nr. 148 668) dadurch, dass man im gewöhnlichen Vacuum unter Anwendung einer Luftleere von 0,37 bis 0,33 m Quecksilbersäule eine auf Korn gekochte Füllmasse von nicht über 8 bis 9 Proc., am zweckmässigsten 7 bis 8 Proc. Wassergehalt erzeugt, sie mit einer Temperatur von 98 bis 99° in einen geschlossenen, mit

Doppelwandung gebauten Maischapparat ablässt, der zur Vermeidung von Abkühlung vorgewärmt ist, möglichst hohe Luftleere (etwa 0,70 m Quecksilbersäule) herstellt und unterhält und schliesslich langsame Bewegung in die Maischwelle leitet. Es ist förderlich, den Inhalt der Maische durch Einleiten von Dampf in die Doppelwandung auf einer Temperatur von 98 bis 100° zu erhalten. Die Masse verdickt sich fortschreitend und verliert schliesslich den körperlichen Zusammenhang. Man fährt mit dem Rühren so lange fort, bis die Masse trocken oder fast trocken geworden ist. Das im Falle von Rohrzuckerfüllmasse entsprechend gefärbte, im Falle von Raffinadefüllmasse schöne weisse, trockene oder fast trockene Product hat das Ansehen von Kornzucker und kann unmittelbar, d. i. ohne vorherige Abkühlung verpackt werden.

Nachproductenarbeit. Wenn man nach M. Kohn (Oesterr. Zucker. 1904, 79) das Vacuum abwechselnd als Kochapparat und Vacuumkrystallisator benutzt, so hat man es viel sicherer in der Hand, einen Grünsirup direct auf Melasse zu kochen, als wenn man umständliche Rührwerksreserven oder Refrigeranten zu Hilfe nimmt.

Nachproductenverfahren bespricht A. Gröger (Oesterr. Zucker. 1904, 858); welches Verfahren vorzuziehen ist, muss von Fall zu Fall entschieden werden.

Nachproductenarbeit. Nach K. Eger (Oesterr. Zucker. 1904, 574) kommt es darauf an, eine Erstproductfüllmasse von einer solchen Zusammensetzung zu erzielen, die ein vorzügliches liches Erstproduct von scharfem Korn und einem Rendement von 88, maximal 89 und somit einen normalen Grünsirup von einem Reinheitsquotienten von etwa 77 bis 78 liefert. Wer dieses Resultat nicht im Stande ist zu erzielen, kommt nie durch Verkochen der Grünsirupe auf welch immer namenhabenden Apparat mit Rührwerk oder ohne Rührwerk, mit Luft-einströmung, Erwärmen und Abkühlung der Füllmasse im Vacuum oder ausser Vacuum auf eine Melasse unter 61 Reinheitsquotienten, geschweige denn noch tiefer. Es bildet daher die Grundlage zur Zerlegung der Grünsirupe in Zucker und Melasse eine solche Arbeitsweise, welche in der physikalischen und chemischen Zusammensetzung der Grünsirupe die Bürgschaft für einen solchen Erfolg in sich trägt.

Nachproductenarbeit. C. Mrasek (Oesterr. Zucker. 1904, 578) empfiehlt allgemein die Krystallisation in Bewegung.

Das Mathis'sche Nachproductenverfahren beschreiben Felgentreff (Z. Zucker. 1904, 304) und H. Forstreuter (das. S. 734) ausführlich. — Nach Mathis (das. S. 865) ist ein Blankeinkochen in möglichst kleinen, die Heizfläche nur wenig überragenden Suden, um die Kochdauer möglichst abzukürzen, Temperaturunterschiede in der kochenden Masse, besonders wenn sie anfängt dünnflüssiger zu werden, zu verhindern und die durch den Heizdampf geschaffene Bewegung möglichst zu fördern; das ist sein Princip für die Behandlung der Abläufe im Vacuum. Hierzu wird jeder Kochapparat, auch der kleinste, tauglich sein. Während der nachfolgenden Behandlung der Füllmasse in einem ge-

schlossenen Krystallisator fällt jedes weitere Verkochen fort; damit fallen aber auch alle die Schwierigkeiten fort, deren Bekämpfung sich die zahlreichen Kornkochverfahren zur Aufgabe stellen und alle die Uebelstände, die die ausgedehnte Kochdauer beim Verkochen auf Korn im Gefolge hat.

Zur beschleunigten Nachproductenarbeit hält Wg. (D. Zucker. 1904, 139) das Kornkochen des Grünsirups für unerlässlich. — P. Ehrhardt (das. S. 317) schliesst sich dem an; er empfiehlt das Rühren der Füllmassen durch Luftblasen. — Bemerkungen von F. Schnell (D. Zucker. 1904, 628).

Verarbeitung der Grünsirupe. Will man nach A. Silinger (Z. Böhmen 29, 26) Grünsirupe zu Melasse entzuckern, muss man sie sehr langsam verkochen; je reicher die Sirupe sind, desto länger müssen sie verkocht werden, um grosse entwickelte Krystalle, die in den Reservenrührwerken rasch anwachsen, zu erzielen.

Die Verarbeitung der Grünsirupe nach dem Verfahren von Karlik-Czapikowski empfehlen K. Andrlík und V. Stanek (Z. Böhmen 28, 285 u. 586).

Um Rohzucker haltbar zu machen, soll derselbe nach J. Lux (Oesterr. Pat. 1902 Nr. 16981) 3 bis 4 Proc. Feuchtigkeit enthalten. Enthält er weniger, so kann das Fehlende leicht in Form von expandirtem Dampf oder zerstäubtem Wasser zugesetzt werden, auch empfiehlt es sich, den Rohzucker auf etwa 40° anzuwärmen. Dem Rohzucker werden hierauf 2 bis 5 Proc. fein gemahlener, gebrannter Kalk gleichförmig zugesetzt, u. zw. in dem Verhältniss, dass auf 1,5 Th. des im Rohzucker enthaltenen Nichtzuckers 1 Th. Kalkmehl entfällt. Nachdem das Kalkmehl mit dem Zucker vermischt wurde, führt man ihn durch eine sich drehende, mit Dampf geheizte, an beiden Enden offene Trommel, um den Zucker auf etwa 70° zu erwärmen und die innige Mischung mit dem Kalkmehl und dessen Wirkung zu vervollständigen, sowie das Entweichen aller flüchtigen Stoffe zu erleichtern. — Um den so aufbewahrten Zucker zu reinigen, wird der Nichtzucker von den Zuckerkrystallen und dem diesen anhaftenden Zuckerkalk abgewaschen, oder der behandelte Rohzucker aufgelöst und der Kalk mittels Ausfällung und Filtration von der Lösung abgeschieden.

Lagerungsversuche mit Rohzucker ergaben nach A. Herzfeld (Z. Zucker. 1904, 945), dass in mehreren Fällen bei der Lagerung in Haufen, ferner bei den ursprünglich stark alkalischen Proben, sowohl in Haufen als in Säcken, nunmehr die alkalische Reaction gegen Phenolphthaleïn in die saure umgeschlagen war. Fast allerwärts mit nur wenigen Ausnahmen ist eine Zunahme des Reduktionsvermögens zu erkennen, welche erwarten lässt, dass der Zucker, wenn er nur noch kurze Zeit gelagert hätte, Invertzucker enthalten haben würde. — Es zeigen von 15 Proben nicht weniger als 12 40 bis 47 mg Kupferreduktionsvermögen, während 50 mg bekanntlich die Grenze ist, welche einem Gehalt von 0,05 Invertzucker entspricht. Bei der vorletzten Probenahme

zeigten hingegen nur 6 von den 15 Proben ein Reduktionsvermögen von 40 und mehr mg. Es geht daraus hervor, dass von den 15 Zuckern unter den gegebenen Lagerungs-Bedingungen voraussichtlich nur 3 eine längere Aufbewahrung als ein Jahr vertragen, ohne dass die Gefahr entsteht, dass sie bei den geltenden Handels-Usancen als nicht lieferbar erklärt werden. — Einige Rohzucker nahmen beim Lagern an Gewicht zu, wahrscheinlich durch Wasseranziehung.

Lagerungsversuch. Nach A. Vermehren (Z. Zucker. 1904, 1277) hat sich Rohzucker in Säcken gelagert vorzüglich gehalten.

Bei der Herstellung von Consumstückzucker aus weissem lufttrockenen Krystallzucker durch Behandlung mit Dampf, wobei der Krystallzucker durch den sich condensirenden Dampf in eine Zuckerlösung verwandelt und diese darauf wieder zum Erstarren gebracht wird, wird nach A. Lewenberg (D. R. P. Nr. 154 987) der Krystallzucker zweckmässig mit heisser Luft vorgewärmt, um eine zu reichliche Condenswasserbildung zu verhindern.

Um dem Rübenzucker ohne Zuhilfenahme von Colonialzucker oder Colonialmelasse einen ähnlichen Geschmack und Charakter zu ertheilen wie dem echten Colonial- oder Rohrzucker, werden nach H. Winter (D. R. P. Nr. 147 627) die Zuckerkristalle mit einer dünnen Sirupschicht bedeckt, welche u. a. Invertzucker oder andere Hexosen allein oder zugleich die in bekannter Weise durch Zersetzen einer Lösung von Invertzucker oder anderen Hexosen durch einmaliges oder mehrmaliges Kochen mit Natronlauge, Kalilauge oder Kalk bis zur schwach alkalischen bez. sauren Reaction erhaltenen Umsetzungsproducte enthält. — Rübenzucker wird durch Decken mit Dampf oder wenig Wasser in bekannter Weise von dem grössten Theil der anhaftenden Mutterlauge befreit und mit dem Sirup, welcher den reducirenden Zucker enthält, derartig gedeckt, dass das fertige Product den gewünschten Gehalt an reducirendem Zucker enthält, und weiter wie gewöhnlich behandelt. Natürlich kann man nach dem Grade von colonialzuckerähnlichem Geschmack und Charakter, den man zu geben wünscht, weniger oder mehr reducirenden Zucker in dem Product lassen. Auch der Zweck, für den der Zucker bestimmt ist, spielt hier eine Rolle. Ebenso kann man mit dem Zusatz der Umsetzungsproducte der Hexosen mit Alkali nach dem Zweck, dem das fertige Product dienen soll, wechseln. Als Anleitung für die Herstellung eines Sirups zum Decken des Zuckers soll folgendes Beispiel dienen: a) Reiner Rübenzucker wird in siedendem Wasser gelöst, so dass die Lösung nach dem Erkalten etwa 65 bis 68° Brix zeigt. b) Invertzucker wird nach der Vorschrift von Herzfeld bereitet, indem man in 100 l Wasser 500 g Weinsäure auflöst und unter Erwärmung bis zum Sieden allmählich 400 k reinen Zucker einträgt und weiter erwärmt, bis die Linksdrehung im Polarisationsapparat nicht mehr zunimmt. Eine Mischung von a) und b) im Verhältniss von 1:1 bis 3:1 ergibt den Decksirup für den Fall, dass man nur annähernd die Eigenschaften des Colonialzuckers zu geben oder wenig ge-

färbte Consumwaare herzustellen wünscht. Für den Fall, dass goldgelbe, colonialzuckerähnliche Waare von stärkerem Aroma gewünscht wird, werden 10 hk der Invertzuckerlösung b) unter Durchmischung mit 3 l Natronlauge von 50 Proc. NaOH (spec. Gew. 1,53) versetzt zum Sieden erhitzt, und 3 Minuten im Sieden erhalten. Darauf werden aufs Neue 3 l derselben Natronlauge unter Durchmischen eingetragen und 3 bis 6 Minuten erhitzt. Innerhalb dieser Zeit verräth sich der Eintritt einer schwach sauren Reaction in der dunkel gefärbten Flüssigkeit durch Aufschäumen und hellere Färbung des Sirups. Diese Lösung mit theilweise zersetztem Invertzucker wird nach dem Erkalten mit z. B. 300 k der Lösung a) versetzt und dann zum Einmaischen von 1500 k Zucker benutzt. Der abgeschleuderte Sirup kann natürlich beim Einmaischen einer weiteren Zuckermenge nochmals benutzt oder als „Colonialsirup“ verwerthet werden.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 149 380) kann zur Herstellung der zersetzten Lösung von Invertzucker oder Hexosen an Stelle der zersetzend wirkenden Stoffe, wie Natronlauge, Kalilauge oder Kalk, unter gewissen Umständen auch Ammoniak, Baryt oder Strontian treten. Bei Anwendung von Baryt oder Strontian empfiehlt es sich, die Lösung der Zuckerarten zu verdünnen, um die Schaumbildung zu vermindern und das Erhitzen bis zu schwach saurer Reaction mehrmals zu wiederholen. Diese an Zersetzungsproducten reichere Lösung wird (nach Entfernung der Baryum- und Strontiansalze in bekannter Weise durch Kohlensäure und, wenn nöthig, durch Schwefelsäure) eingedampft und, mit der erforderlichen Menge unzersetzter Hexose und Saccharose gemischt, zum Einmaischen der Zuckerkrystalle bez. zum Zusatz während der Fabrikation benutzt.

Die Verarbeitung von Raffinadefüllmassen nach H. Passburg (D. R. P. Nr. 156 663) ist dadurch gekennzeichnet, dass das Decken der annähernd auf 0° abgekühlten Füllmassen in nach aussen gegen Wärmezufuhr geschützten Formen derart geschieht, dass die Temperatur des Deckmittels (Luft, Wasser oder Kläre) derjenigen der Füllmasse thunlichst gleichkommt.

Verfahren zum Trocknen oder Kühlen von gekörntem Zucker von E. Bendel (D. R. P. Nr. 157 090) ist dadurch gekennzeichnet, dass man die Zuckerkörner in Apparaten mit stehendem Cylinder einem aufsteigenden heissen oder kalten Luftstrom entgegen frei herabfallen lässt, wobei sie zweckmässig durch Engerhalten der Einlauföffnung gegenüber mit dem Cylinderquerschnitt an jeder Berührung mit den Apparatwänden verhindert werden.

Die nachträglich eintretende Bräunung bester und hellster Raffinadefüllmassen, welche bei über 100° liegenden Temperaturen abgelassen werden müssen, erklärt sich nach F. Stolle (D. Zucker. 1904, 1296) durch die lange Einwirkung hoher Wärmegrade während des Erstarrens der Füllmasse im Füllhause.

Den Einfluss der Rendementhöhe des Rohzuckers auf die Rentabilität des Raffineriebetriebes erörtert A. Gröger (Oesterr.

Zucker. 1904, 70, 390 u. 638). Die Raffinerie bezahlt ohne Berücksichtigung der sonstigen hierauf Einfluss nehmenden Umstände, das Rendement der Rohzucker in allen Fällen um so theurer, je höher dasselbe ist. Die relativen Unterschiede zwischen hohem und niedrigem Rendement stellen sich um so höher, je niedriger der Quotient des den Krystallen anhaftenden Sirupes ist, also bei Drittproduct höher als bei Zweitproduct, und bei diesem wieder höher als bei Erstproduct. — Der ungünstige Einfluss des steigenden Nichtzuckerverhältnisses wächst hierbei vom Erstproduct bis zum Drittproduct und andererseits bei ein und demselben Producte mit fallendem Rendement. In noch weit höherem Maasse kommt derselbe zum Ausdrucke in Menge und Quotient der Melasse, die man erzielen müsste, um stets die relativ gleiche Ausbeute zu erhalten; beide müssten mit steigendem Nichtzuckerverhältniss abnehmen. Das ist gleichbedeutend damit, dass es einerseits immer schwerer wird, das Rendement auszubringen, und dass andererseits in den ungünstigeren Fällen, wo dies ersichtlich unmöglich erscheint, eine erhebliche Mehrbelastung des Einkaufscontos die Folge davon sein wird. Nachproducte stellen sich auch hier wesentlich günstiger wie Erstproducte. — Von Einfluss auf Melassequotient und Weissausbeute sind ausserdem noch die in den einzelnen Jahren oftmals bedeutend verschiedenen Mengen pluspolarisirender Nichtzuckerstoffe (Raffinose?), die in den Rohzuckern enthalten sind und sich in der Melasse anhäufen. Zur Klarlegung dieser Verhältnisse scheint es dringend geboten, die Controle des Raffineriebetriebes durch regelmässige Inversionsbestimmungen zum Mindesten in den Restmelassen zu erweitern.

Die praktische Bewerthung der Rohzucker für Raffineriezwecke bespricht O. Molenda (Oesterr. Zucker. 1904, 196 u. 624). Darnach ist der Melassecoefficient des anorganischen Nichtzuckers 2,192, der des organischen Nichtzuckers 0,87. Es ergibt sich, dass und wie die Rentabilität eines Rohzuckers steigt, wenn dessen Rendement ein niedriges ist, andererseits wie ein steigendes Verhältniss von organischem Nichtzucker zur Asche die Rentabilität vermindert. Der Einfluss der Rendementhöhe ist hierbei ein grösserer als jener des Verhältnisses von Asche zu organischem Nichtzucker. Von sehr wesentlicher Bedeutung ist ferner die Höhe der Polarisation. Bei gleichem Rendement und gleichem Verhältnisse des organischen Nichtzuckers zur Asche ist nämlich jener Zucker der günstigere, der die höhere Polarisation, daher auch den höheren Aschengehalt aufweist.

Rentabilität verschiedener Rohzucker. Nach Z. Segalevic (Oesterr. Zucker. 1904, 580 u. 644) hängt der Melassecoefficient, ob er sich nun auf die anorganischen Nichtzuckerstoffe oder auf den gesamten Nichtzucker bezieht, immer vom Quotienten der Endmelasse ab. Ob es möglich ist, bei jeder Zusammenstellung des Rohmaterials diesen Quotienten immer gleich weit herabzudrücken, ist eine Frage, auf die nur die grosse Praxis antworten kann. Wie viele Theile Zucker von 1 Th. Nichtzuckerstoffe in der Melasse gebunden bleiben und

bleiben müssen, ist ebenfalls eine Frage, die auch noch ihrer Lösung harrt, ebenso wie auch die Frage, ob der Zucker in der Melasse nur von anorganischen Nichtzuckerstoffen oder auch von organischen Nichtzuckerstoffen gebunden wird. — O. Molenda (das. S. 641) macht Bemerkungen dazu.

Verschiedene Raffinationsverfahren besprach A. Aulard ausführlich auf dem internationalen Congress (Z. Zucker. 1904, 143).

Raffineriebetrieb. Auf die Ausführungen von J. Neuronoff (Z. Zucker. 1904, 783) sei verwiesen.

Zuckerraffination ohne Knochenkohle in Ostindien bespricht S. Stein (Centr. Zucker. 1904, 60).

Begriffsbestimmungen der Zuckerproducte. Auf Veranlassung des Bundes deutscher Nahrungsmittelfabrikanten wurden vom 14. bis 23. Nov. 1904 folgende Beschlüsse gefasst:

Unter Zucker ohne weitere Bezeichnung versteht man ausschliesslich die Zuckerart Saccharose, welche als natürlicher Bestandtheil in fast allen Pflanzen vorkommt, die jedoch vortheilhaft nur aus den Zuckerrüben oder dem Zuckerrohr darstellbar ist. In vereinzelten Fällen dient dazu auch der Zuckerahorn und die Zuckerpalme.

Man unterscheidet Rohzucker, Verbrauchszucker, sowie flüssige Zucker und Speisesirupe.

A. Die Rohzucker theilt man ein in Zucker ersten Productes und in Nachproducte. Colonialnachproducte, welche durch Abtropfen des Sirups ohne Centrifuge gewonnen sind, heissen Muscovados. Der Name wird neuerdings häufig auch für centrifugirte Colonialnachproducte gebraucht.

B. Die Verbrauchszucker. Man gebraucht im Handel noch vielfach die Eintheilung in Raffinade und Melis. Bestimmte Unterscheidungsbegriffe lassen sich jedoch hierfür nicht geben. Je nach der besseren oder geringeren Beschaffenheit der Waare pflegt man die eine oder die andere Bezeichnung zu wählen.

Folgende Formen und Bezeichnungen der Verbrauchszucker sind die handelsüblichsten:

I. Sogenannte harte Zucker, das sind Zucker, bei welchen die einzelnen Krystalle zu grösseren Stücken zusammengefügt sind. Man unterscheidet Brot-, Platten-, Würfelzucker und Zucker in unregelmässigen Stücken (Knoppeln, Crushed, Pilé).

1. Brotzucker (Hutzucker), derselbe wird nach Korn und Reinheit des Aussehens bewerthet.

2. Plattenzucker, so benannt nach der Form; sein Werth wird nach den gleichen Gesichtspunkten beurtheilt wie der Brotzucker.

3. Würfelzucker, so benannt, obwohl zumeist nicht eigentliche Würfelformen vorliegen. Annähernd cubisch geformte Stücke gehen im Handel als Cubes. Für die Bewerthung sind die gleichen Gesichtspunkte wie bei Brot- und Plattenzucker maassgebend.

4. Zucker in unregelmässigen Stücken (Knoppeln, Crushed, Pilé) werden nach Art der Herstellung, dem Korn und der Reinheit des Aussehens bewerthet.

II. Krystallzucker. Er besteht aus losen, deutlich ausgebildeten Zuckerkrystallen und wird nach der Farbe und Körnung bewerthet. Krystallzucker von mittlerer Körnung wird häufig mit dem englischen Worte Granulated bezeichnet. Kastorzucker ist ein Krystallzucker von besonders gleichmässiger, feiner Körnung.

- III. Gemahlene Zucker werden nach Art des Mahlstoffes, der Siebung und der Reinheit ihres Aussehens bewerthet.
- IV. Farin ist Zucker in gelblich bis braunen Einzelkrystallen, welcher entweder gemahlen oder ungemahlen in den Handel kommt und nach Geschmack, Trockenheit und Farbe bewerthet wird.
- V. Kandis ist raffinirter Zucker in sehr grossen Krystallen. Man unterscheidet weissen, gelben und braunen Kandis.

C. Flüssige Zucker.

- I. Invertzucker ist durch Säure nahezu vollständig invertirter Zucker.
- II. Flüssige Raffinade. Unter flüssiger Raffinade versteht man Zuckerlösungen, welche etwa zur Hälfte invertirt sind.
- III. Speisesirupe.

1. Kandissirup, so benannt nach seiner Herkunft aus Kandisfabriken, er ist meist von hoher Reinheit (Quotient). Beimischung von anderen Zuckersirupen sowie von Stärkesirup ist zu declariren.
2. Speisesirup aus Melasse. Derselbe wird häufig mit Stärkesirup versetzt. Er wird nach Klarheit, Farbe und Geschmack bewerthet.
3. Rübensaft (Rübenkraut, Rübensirup) wird direct aus Zuckerrüben gewonnen und gleichfalls häufig mit Stärkesirup vermischt.

Verfälschungen der in den Handel kommenden Saccharose sind früher durch Zusatz von Stärkezucker versucht worden, mussten aber wieder aufgegeben werden, da die verfälschten Erzeugnisse hygroskopisch und deshalb unverkäuflich waren. Die Verwendung von Stärkezucker bei Herstellung zuckerhaltiger Speisesirupe gilt nicht als Verfälschung. Zur Abtönung der gelben Farbe des Zuckers findet häufig ein Zusatz von Ultramarin statt, welcher nicht als Verfälschung gilt.

Melasse. Das Lösungsvermögen von Nichtzuckerlösungen für Zucker bestimmten J. Schnell und W. Geese (Centr. Zucker. 1904, 676):

Sättigung bei 20 bis 22°					Sättigung bei 40°					Sättigung bei 50 bis 55°				
Wasser Proc.	Reinheit	Auf 1 Th. Wasser		Sättigungs- Coëff.	Wasser Proc.	Reinheit	Auf 1 Th. Wasser		Sättigungs- Coëff.	Wasser Proc.	Reinheit	Auf 1 Th. Wasser		Sättigungs- Coëff.
		Zucker	N.-Z.				Zucker	N.-Z.				Zucker	N.-Z.	
15,30	53,0	2,93	2,60	1,44	12,12	57,2	4,15	3,10	1,74	8,88	57,6	5,91	4,34	2,27
16,08	54,0	2,82	2,40	1,39	12,85	57,1	3,89	2,90	1,61	10,50	58,0	4,94	3,58	1,90
16,80	55,0	2,72	2,23	1,34	14,30	57,6	3,45	2,53	1,45	11,20	58,3	4,62	3,30	1,77
17,55	56,5	2,65	2,04	1,30	17,22	60,7	2,92	1,90	1,22	19,30	66,4	2,77	1,40	1,06
19,20	58,1	2,44	1,76	1,20	18,70	62,8	2,73	1,61	1,14	22,60	74,6	2,55	0,87	1,00
22,30	63,8	2,22	1,26	1,09	20,05	65,6	2,61	1,37	1,09					
25,40	70,3	2,06	0,87	1,01	23,20	74,6	2,47	0,84	1,04					
27,70	74,6	1,95	0,66	0,96	24,60	77,0	2,36	0,73	0,99					
29,90	83,4	1,96	0,38	0,96	28,77	93,0	2,30	0,17	0,96					
30,30	87,6	2,01	0,28	0,99										

Nach Herzfeld löst 1 Th. Wasser bei 20° 2,03 Th. Zucker, bei 40° 2,38 Th. und bei 50° 2,60 Th. Zucker. Daraus ergibt sich, dass der Sättigungscoëfficient hauptsächlich von dem Wassergehalte abhängig ist, die Sättigungstemperatur von 20 bis 50° beeinflusst denselben weniger. Hieraus lässt sich schliessen, dass das Lösungsvermögen von Nichtzuckerlösungen für Zucker hauptsächlich von der Verdünnung des Nicht-

zuckers abhängt und die Temperatur nur insofern von Einfluss ist, als sie die Löslichkeit in unreinen Lösungen (wie dieselben in der Zuckerfabrikation in Betracht kommen) fast in derselben Weise wie bei reinem Wasser beeinflusst. Für praktische Verhältnisse kann man den Sättigungscoefficient von 20 bis 50° bei gleichem Wassergehalte als fast gleich annehmen. Selbstverständlich muss demselben aber immer die Sättigung der reinen Zuckerlösung bei der betreffenden Temperatur zu Grunde gelegt sein.

Strontianverfahren. Nach Venator (Centr. Zucker. 1904, 953) werden in der Dessauer Zuckerraffinerie jährlich verarbeitet: 55 000 t Melasse. Zur Entzuckerung sind erforderlich täglich 300 bis 350 t Strontianhydrat. Zur Rückgewinnung des Strontians müssen täglich etwa 75 t Strontiumcarbonat geglüht werden. Täglich sind 500 cbm aus der Melasse gewonnener Zuckersaft und 550 cbm Schlempe zu bewältigen. Im Jahre werden etwa 24 000 t Zucker gewonnen, für welche als Consumsteuer an den Staat etwa 3 500 000 Mk. abzuführen sind; ausserdem werden gewonnen etwa 5000 t Schlempekohle, ferner Cyanproducte und schwefelsaures Ammoniak. Das Arbeitsverfahren zeigt folgendes Schema: siehe S. 272.

Strontiansaccharate. M. Voelm (D. Zucker. 1904, 1257) beobachtete bei einer Bisaccharatmasse, die, möglichst trocken genutscht, folgende Zusammensetzung zeigte:

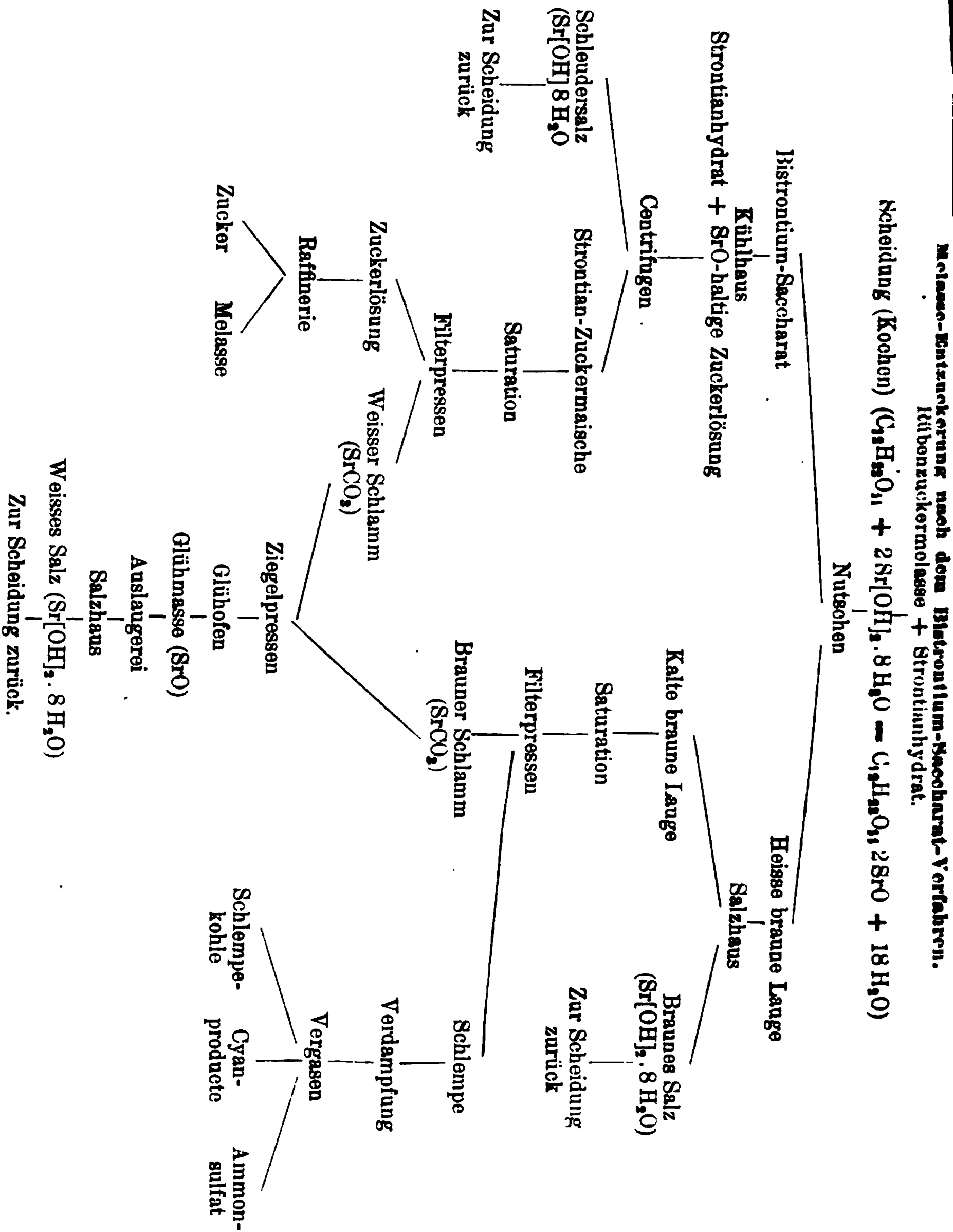
61,0	Proc.	SrOH 8 HO,
28,8	„	Zucker,
10,2	„	Wasser,

bei der Aufbewahrung der Masse ohne Wasser bei einer Temperatur von etwa 20 bis 25° eine viel weiter gehende, mit Zerstörung von Zucker verbundene Zersetzung. Lässt man 50 k Bisaccharat in grossen Stücken von obiger Beschaffenheit bei der angegebenen Temperatur stehen, so tritt langsam eine Abkühlung der Masse von 80° auf 50° ein (etwa 6 Stunden), darauf beginnt wieder eine Steigerung der Temperatur auf 80°, ja sogar auf 90° unter Gasentwicklung, worauf abermals eine Abkühlung bis auf Zimmertemperatur stattfindet. Dieser ganze Vorgang dauert etwa 24 Stunden. Das Innere der Masse besteht dann wesentlich aus oxalsauren und sonstigen organischsauren Strontiansalzen.

Strontiansaccharate. Nach J. Wolfmann (D. Zucker. 1904, 1335) kommen derartige Zersetzungen in guten Kühlhäusern nicht vor. Bei gut geleitetem Betrieb hat die Nutschmasse etwa

48 bis 50	SrO 9 H ₂ O,
22	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ ,
Rest Wasser u. s. w.	

und zerlegt sich dieses Bisaccharat ohne die Spur einer Zersetzung in Strontianhydrat und strontianhydrathaltige Zuckerlösung. Versuche über den Einfluss von Strontianhydrat auf reine und unreine Zuckerlösungen haben ergeben, dass selbst beim Erhitzen von Zuckerlösungen



mit ersterem auf 100° keine Zerstörung nenneswerther Zuckermengen eintritt. Anders verhält sich die Raffinose, welche ja an und für sich beim Erhitzen leichter zerstört wird als Saccharose.

Schlempekohlen enthielten nach F. Strohm er (Oesterr. Zucker. 1904, 558):

	I	II	III	IV	V
Wasser	1,58	2,96	2,25	1,49	1,88
Unlösliches	2,05	6,94	3,17	1,83	1,48
Kohlensaures Kali	73,43	60,93	71,34	72,30	71,82
Kohlensaures Natron . . .	10,35	9,83	10,82	11,64	10,92
Chlorkalium	8,29	7,64	7,52	8,61	8,93
Schwefelsaures Kali . . .	3,85	10,95	4,36	3,89	4,54
Phosphorsaures Kali . . .	0,13	0,15	0,09	0,25	0,27
Kieselsaures Natron . . .	0,11	0,23	0,37	0,17	0,23
Unbestimmtes und Verluste .	0,21	0,37	0,08	—	—

Die Gewinnung von Betaïn aus Strontianmelasse bespricht K. Andrlík (Z. Böhmen 28, 404). 1 k eingedickter Abfall-lauge (die ursprüngliche Lauge hatte 70,4 Bg.) wird mässig gekocht, bis die Temperatur auf 144° gestiegen ist. Darauf wird unter beständigem Umrühren sirupförmige Phosphorsäure zugegeben. Die Menge derselben richtet sich nach der Alkalität der Asche und wird soviel zugesetzt, damit das Salz KH_2PO_4 sich bilde. Es tritt starkes Schäumen ein in Folge des Freiwerdens von flüchtigen Fettsäuren, welche zum Theile bei der erhöhten Reactionstemperatur (etwa 120°) entweichen. Nach tüchtigem Umrühren wird mässig angewärmt und dann erkalten gelassen. Von dem auskrystallisirten Kaliumphosphat wird die Mutterlauge abgesaugt und mit kaltem Wasser nachgewaschen. Das Filtrat wird über directer Flamme bis zu einer Kochtemperatur von 152 bis 153° eingedickt, dann auf 80° abgekühlt und unter stetem Rühren 1,5 l 96proc. Alkohol zugesetzt. Die sirupöse Ausscheidung wird nach dem Erkalten abgetrennt und dient zur Darstellung der Aminsäuren. Aus der alkoholischen Lösung wird das Betaïnpheosphat durch Zugabe von sirupförmiger Phosphorsäure in der Wärme ausgefällt.

Zur Gewinnung von Betaïn und von Betaïnsalzen aus Melasse und Melasseschlempe und sonstigen Abläufen der Rübenzuckerfabrikation werden nach C. Stiepel (D. R. P. Nr. 157173) diese Materialien direct mit Alkohol in der Kälte extrahirt und das in den Alkohol übergegangene Rohproduct in üblicher Weise in reines Betaïn bez. in Betaïnsalze übergeführt. Melasseschlempe von etwa 80° Bé. wird mit dem doppelten Volumen 95proc. Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur im Schüttelapparat oder in einer Kugelmühle oder in sonst geeigneter Weise energisch durchgemischt. Man lässt hierauf die Flüssigkeit zur klaren Abscheidung einige Zeit ruhig stehen, zieht das oben stehende alkoholische Extract ab, entfärbt dasselbe mit Kohle, filtrirt und dampft den Alkohol bis zum Sirup des Rückstandes ab. Das erhaltene Rohproduct kann von geringen Verunreinigungen durch nochmaliges Lösen in wenig concentrirtem Alkohol und Filtriren gereinigt werden. Um dasselbe

in reines salzsaures Betaïn überzuführen, versetzt man den so erhaltenen gereinigten Auszug unter Kühlung mit Salzsäure in geringem Ueberschuss in gasförmiger Form oder als concentrirte wässrige Salzsäure oder concentrirte alkoholische Salzsäure und lässt unter Kühlung zur Krystallisation stehen. Die Masse wird abgesaugt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol in reiner Form gewonnen. Desgleichen ergeben die Mutterlaugen nach entsprechender Einengung weitere Mengen Betaïnychlorhydrat. Die Ausbeute an rohem Betaïn beträgt bei Melasseschlempe bis etwa 15 Proc. der angewendeten Substanz.

Betaïn ist nach A. Velich (Z. Böhmen 29, 14) nicht giftig.

Herstellung eines Futtermittels aus Holzabfällen, Melasse und gewerblichen Rückständen. Nach M. Raabe (D. R. P. Nr. 143 368) werden die zu Mehl verarbeiteten Holzabfälle, bevor man sie mit der Melasse mischt und kocht, mit Rückständen der Brauerei, Brennerei, Mälzerei, Kelterei, Molkerei, Stärkefabrikation oder der Zuckerfabrikation (Kühl- und Gährgeläger, Keime, Treber, Schlempe, Trester, Molken, Buttermilch, Rübenschnitzel) vermischt, und das Gemisch wird der Säuerung überlassen.

Vorrichtung zur Herstellung eines Futtermittels aus Melasse und Zusatzstoffen, namentlich gerbsäurehaltigen Stoffen, wobei ein mit dem Melassefass verbundener Mischbehälter zum Brühen der Zusatzstoffe durch Dampf dient, von M. Raabe (D. R. P. Nr. 152 670) ist dadurch gekennzeichnet, dass der Dampfmantel des Behälters, in welchem das Melassefass eingesetzt wird, mit dem Dampfraume eines den Mischbehälter dampfdicht umschliessenden Wasserbades in Verbindung steht.

Zur Herstellung eines Melassefuttermittels wird nach E. Ring (D. R. P. Nr. 146 798) sterilisirte Magermilch auf eine 45° nicht wesentlich übersteigende Temperatur erhitzt, bei welcher Temperatur die Eiweissstoffe durch Zusatz einer Säure bez. eines Säuerungsmittels ausgefällt werden. Die so erhaltenen Eiweissstoffe befreit man zunächst mechanisch mehr oder weniger von der anhängenden Flüssigkeit, zerkleinert sie sodann zu einer möglichst lockeren Masse und mischt sie mit Melasse und eventuell mit Fett und anderen Futterstoffen innig.

Melasseschnitzel. Nach W. Herzog (D. Zucker. 1904, 1537) ist die Herstellung der Melasseschnitzel im Fabrikbetriebe sehr einfach. Man leitet die Melasse durch ein Gasrohr in die Transportschnecke unter den Schnitzelpressen und regelt den Zufluss so, dass auf ein bestimmtes Schnitzelquantum die gewünschte Melassemenge aus einem hierzu bestimmten Kasten zuläuft, so dass man ein Product von annähernd gleichbleibender Beschaffenheit erhält. Ein vorheriges Anwärmen der Melasse ist wünschenswerth. Die Melasse erleidet nach ihrem Aufsaugen durch die Presslinge keine wahrnehmbaren Veränderungen, die Schnitzel sind vollkommen geruchlos, hart und luftbeständig. Die Haltbarkeit erwies sich als gut.

Strohmelassefutter. J. Novak (Z. Böhmen 28, 212) empfiehlt gemahlenes Stroh mit Melasse zu mischen.

Torf als Melasseträger. Nach A. Einecke (Mitth. landw. Breslau 1904, 683) bildet Torfmehl für den thierischen Organismus einen ziemlich werthlosen Ballast und es vermag höchstens ganz geringfügige Mengen nutzbringender Energie zu liefern.

Melassefutter. A. Bolis (Chemzg. 1904, 620) verwirft die Torfmelasse und empfiehlt Blutmelasse.

Verfahren zum schnellen Entzuckern von Zuckerabläufen beliebigen Reinheitsgrades und zur Gewinnung von Viehfutter von W. Bennemann (D. R. P. Nr. 152904) ist dadurch gekennzeichnet, dass den Abläufen vor, während oder nach dem Eindicken, auf die bei den üblichen Arbeitsweisen erforderliche Concentration ein als Viehfutter geeignetes Denaturierungsmittel zugesetzt wird, das beim nachfolgenden Scheudern des auskrystallisirten Zuckers im Zucker verbleibt.

Zur Reinigung von Zuckerfabrikabwässern wird nach Gebr. v. Niessen (D. R. P. Nr. 152167) den getrennten, mehr verunreinigten Abwässern Scheideschlamm zugesetzt, um die Gährfähigkeit dieser Wässer zu erhöhen. Der Schlamm enthält nur ganz geringe Mengen Aetzkalk, jedoch ist diese Menge genügend, um alle Säuren der Abwässer zu neutralisiren, ohne dieselbe alkalisch zu machen. Gleichzeitig enthält der Scheideschlamm etwa 1 Proc. Zucker und alle organischen Salze, welche durch die Scheidung und Saturation aus dem Saft ausgeschieden worden waren. Alle diese haben die Fähigkeit, die Gährung zu vergrössern, besonders die phosphorsauren und Stickstoffverbindungen. In dieser Weise erfolgt die Gährung sehr lebhaft mit starker Gasentwicklung, wenn man zu den getrennten, stärker verunreinigten Abwässern (wie Diffusionswässern, welche 0,15 bis 0,30 Zucker enthalten) Scheideschlamm zusetzt. In Folge der beschleunigten Gährung kann man die Wässer schon nach kurzer Zeit filtriren, wonach sie vollständig rein erhalten werden. Hierbei vollzieht sich das Reinigungsverfahren ununterbrochen, d. h. so, dass die mit Schlamm gemischten Abwässer dem Gährteich von einer Seite zufließen, wo die Gährung sofort beginnt, der Schlamm sich absetzt und auf der anderen Seite des Teiches die Abwässer rein abfließen¹⁾.

Untersuchungsverfahren. Werthbestimmung der Rübensamen. Nach H. Briem (Oesterr. Zucker. 1904, 351) gehört zum Ballast Sitzblatt, Perigonblätter ausser dem eigentlichen harten Körper, in dem der Samen eingeschlossen ist und welcher sehr kali- und phosphorsäurereich ist. Dieser Körper (Ballast genannt) ist aber nicht bloss

1) Vgl. F. Fischer: Das Wasser, seine Verwendung, Reinigung und Beurtheilung mit besonderer Berücksichtigung der gewerblichen Abwässer S. 159 (Berlin 1902).

wichtig zur ersten Ernährung der Rübenpflanze, abgesehen von den im Samen selbst aufgespeicherten Reservestoffen, sondern dieser sog. Ballast hat einschliesslich der Deck- und Perigonblätter die besonders wichtige Eigenschaft, dass derselbe ganz ausserordentlich hygroskopisch ist.

Rübenuntersuchung. Nach A. v. Laszewski (Centr. Zucker. 1904, 283) ist bei der kalten Digestion Entlüftung des Kolbeninhaltes erforderlich. — H. Pellet (das. S. 205) bestreitet dieses.

Rübenuntersuchungen. Gundermann (Z. Zucker. 1904, 1202) erhielt mit verschiedenen, sorgfältig ausgeführten Verfahren folgende Ergebnisse:

	aus 25 Proben		aus je 100 Proben		aus je 150 Proben	
Alkohol-Extraction . .	14,93	Proc. Zucker	16,22	Proc. Zucker	16,14	Proc. Zucker
heisse Alkohol-Digestion	14,90	" "	16,30	" "	16,25	" "
kalte " "	15,04	" "	16,34	" "	16,01	" "
heisse Wasser- " "	15,12	" "	16,41	" "	16,46	" "
kalte " "	15,16	" "	16,51	" "	16,46	" "

Unter der Annahme, die Alkohol-Extraction liefere die zuverlässigsten Zahlen und da die Schwankungen innerhalb der Fehlergrenzen der nach der gleichen Methode gewonnenen Zahlen fast immer die gleichen seien, kommt die heisse und kalte Alkohol-Digestion dieser am nächsten, während die heisse und kalte Wasser-Digestion nach Wilfarth etwa $\frac{2}{10}$, nach Sachs-le-Docte $\frac{2}{10}$ bis $\frac{3}{10}$ zu hohe Zahlen liefert; für einen Pluszucker von $1\frac{1}{2}$ und mehr Procen, wie ihn die nach dem Steffen'schen Brühverfahren arbeitenden Fabriken haben wollen, bieten die obigen Resultate keinen Raum. Um ferner noch den Einfluss, den die Aufbewahrung bez. der Versandt von halbirten Rüben auf die Untersuchungs-Resultate hat, festzustellen, wurden je 10 Rüben halbiert, die eine Hälfte sofort, die andere nach 24 Stunden Liegen im gut verschlossenen Blechkasten bei kühler Temperatur. Resultat von 68 Untersuchungen:

	sofort		nach 24 Stunden	
Alkohol-Extraction . . .	16,22	Proc. Zucker	16,21	Proc. Zucker
heisse Alkohol-Digestion .	16,39	" "	16,30	" "
kalte " "	16,06	" "	16,00	" "
heisse Wasser- " "	16,47	" "	16,41	" "
kalte " "	16,54	" "	16,49	" "

Danach dürften eigentlich bei sachgemässer Verpackung und genauer Ausführung der Untersuchungen selbst beim Versandt ausgesetzt gewesen, Material-Differenzen nicht vorkommen.

Conserviren von Diffusionssaft. Nach Versuchen von P. Herrmann (Centr. Zucker. 1904, 701) ist das beste Conservierungsmittel für Diffusionssaft auf kürzere Zeit peinliche Sauberkeit der Probe-nahme-Hähne und der Gefässe, in denen er aufgefangen und gesammelt wird. Er kann dann für den Fall, dass durch die Art der Diffusionsarbeit

genügend haltbare Säfte vorliegen, bis zu 2 Stunden stehen, ehe er untersucht wird. Durchschnittsproben über eine längere Zeit, also z. B. 4 Stunden, zu entnehmen, ist nur möglich, wenn man Bleiessig als Conservierungsmittel benutzt. Das ist insofern schwierig und umständlich, weil dabei immer ein gemessenes Volumen Saft mit einem gemessenen Volumen Bleiessig versetzt werden muss. Ausserdem ist dann natürlich eine Reinheitsbestimmung des Durchschnitts-Diffusionssaftes nicht möglich. Von den anderen geprüften Conservierungsmitteln ist Chloroform ganz unbrauchbar, aber auch Formaldehyd und Sublimat in Mengen bis 0,05 Proc. können einen Polarisationsrückgang für 4 Stunden nicht mit Sicherheit verhindern. — Zweifellos unzählige Mikroorganismen enthaltender Diffusionssaft zeigte nach 1stündigem Aufbewahren keinerlei Zersetzung, und nach 2 Stunden höchstens eine solche von 0,05 Proc. Polarisation. Diese Thatsachen widersprechen auf das Bestimmteste den von verschiedenen Seiten aufgestellten Theorien, dass Mikroorganismen grosse unbestimmbare Verluste an Zucker in der Diffusion verursachen sollen; vielmehr ist durch die Versuche bewiesen, dass man zum Mindesten bei geeigneter Arbeitsweise, wenn nämlich schon an der Spitze der Batterie eine möglichst hohe Temperatur innegehalten wird, so dass der 2. Diffuseur bereits 75 bis 80° hat, Diffusionssäfte erhalten kann, die innerhalb der praktisch vorkommenden Verarbeitungsdauer keinerlei Zuckerzerstörung erleiden. Während des Aufenthaltes im Messkasten oder in den Vorwärmern, wo noch eine geringere Temperatur herrscht, bestehen aber zweifellos die günstigsten Verhältnisse für eine zuckerzerstörende Wirkung der Mikroorganismen, in der Diffusionsbatterie bestehen höchstens in den Anfangs- und Endgefässen gleich günstige, in den übrigen Gefässen für die Wirkung der Bakterien viel ungünstigere Verhältnisse, so dass in der Diffusionsbatterie bei geeigneter Führung der Temperatur Zuckerverluste ausgeschlossen sind.

Haltbarkeit von Diffusionssäften erzielt Grundmann (Centr. Zucker. 1904, 517) durch Aufkochen. — A. Traub (das. S. 625) erhält haltbare Diffusionssäfte durch Reinhalten des Messkastens.

Die durch Bleiessig in Zuckerlösungen erzeugten Niederschläge sind nach O. Molenda (D. Zucker. 1904, 191) zu berücksichtigen. — M. Gonnermann (Centr. Zucker. 1904, 730) meint, dass selbst auch bei den bedeutenden Bleiniederschlägen in Rübensäften und Melassen eine Polarisationserhöhung durch diese nicht bewirkt wird. — Nach F. Sachs (Centr. Zucker. 1904, 515 u. 625) bewirkt der Bleiessigniederschlag durch sein Volumen eine proportionelle Erhöhung der Polarisation. Bei Anwesenheit von Kali- (und Natron-) Salzen bildet sich mit dem Bleiessig essigsaures Kali (bez. essigsaures Natron), welches die Polarisation vermindert, so dass der Einfluss des Bleiessigniederschlages ganz oder theilweise aufgehoben werden kann. — Nach A. Vermehren (das. S. 106) kommt der Einfluss des Niederschlags praktisch nicht zur Geltung.

Entfärbung dünner Säfte zur Polarisation. Nach L. Nowakowski (D. Zucker. 1904, 582 u. 982) absorbiert Knochenkohle die Saccharose und die Zersetzungsproducte der Raffinose: Melibiose und Galaktose. Auf den Invertzucker wirkt die Knochenkohle gar nicht. Die Knochenkohlen dürfen zur Entfärbung von Lösungen zum Zweck einer directen Polarisation wie auch zur Polarisation von Separationsmelassen nicht angewandt werden. — Bei Benutzung der Knochenkohle zur Entfärbung der Inversionslösung aus gewöhnlichen Melassen läuft man Gefahr, bei Anwesenheit kleinerer oder grösserer Mengen Raffinose, kleinere oder grössere Fehler zu machen. — Er empfiehlt Entfärbung mit Quecksilbernitrat. — Nach L. Nowakowski (D. Zucker. 1904, 1805) ist die Verwendung von Quecksilbernitrat noch zweifelhaft.

Die trockene Klärung für die optische Zuckeranalyse bespricht W. D. Horne (Z. Zucker. 1904, 53).

Die Prüfung von Saccharimetern bespricht O. Schönrock (Z. Zucker. 1904, 521 u. 978) ausführlich.

Der wirksame Bestandtheil der Fehling'schen Lösung ist nach F. Stolle (Centr. Zucker. 1904, 82) ein Kupferoxyd-Kaliumnatriumditartrat mit der Zusammensetzung



Die quantitative Bestimmung des Zuckers nach H. P. T. Oerum (Z. anal. 1904, 356) ist nicht für technische Untersuchung.

Für die Bestimmung des Wassers in Zuckerproducten beschreibt W. Geese (Centr. Zucker. 1904, 778) einen kleinen Apparat.

Die Bestimmung der Saccharose, Raffinose, des Invertzuckers und der Dextrose in Gemischen bespricht J. Fogelberg (D. Zucker. 1904, 490), — Remy (Bull. Assoc. 21, 1002) die Bestimmung der Saccharose, Glykose und Fructose nebeneinander.

Die Bestimmung des Reinheitsquotienten des Rübensaftes bespricht H. Schulz (Z. Zucker. 1904, 1248) und A. Gröger (D. Zucker. 1904, 1643), — L. Szyfer (D. Zucker. 1904, 318) die Bestimmung des wirklichen Reinheitsquotienten in der Rübe nach Rümpler, — P. Wendeler (das. S. 268) Quotientenbestimmungen mit Hilfe des Rümpler'schen Verfahrens.

Zur Controle des Krystallisationsprocesses stellt J. Schnell (Centr. Zucker. 1904, 388) Berechnungen auf.

Die Nichtzuckerstoffe des Rübensaftes im Jahre 1903 untersuchte A. Ulrich (Z. Böhmen 28, 297); er erhielt in Procenten:

Probe	Nummer						Bleiacetat		Bleiacetat	
		Fette (ätherischer Extract)	Proteinkleber (alkohol. Extract)	Legumin (ammon. Extract)	Rüben- albumin	Asche	Bleisalze		Bleisalze	
							bei 100° getrocknet	enthält organ. Be- standtheile	bei 100° getrockn. Bleisalze	enthält organ. Be- standtheile
Diffusionsaft	I.	0,0022	0,0388	0,0419	0,0564	0,0088	—	—	—	—
	II.	0,0027	0,0476	0,0441	0,0591	0,0118	0,3788	0,0861	1,6374	0,4012
	III.	0,0023	0,0391	0,0416	0,0629	0,0095	0,3270	0,0743	1,4958	0,4557
Dicksaft	I.	—	—	—	—	—	0,0018	—	0,3025	0,1029
	II.	—	—	—	—	—	—	—	0,2983	0,1007

Die Bewegung der stickstoffhaltigen Verbindungen und der Pentosen in den Rübenzuckerfabrikproducten während der Verarbeitung untersuchte O. Kopetzki (Westn. Sacch. 1903, Nr. 44):

Auf 100 Th. Zucker wurde gefunden:

Name des Saftes	Gesamt-	Protein-	Ammoniak-	Amid-	Durch Phosphor- wolframsäure gefällter	Betain-	Restl. und Amidosäure-	Schädlicher
Rübensaft . . .	0,6079	0,8178	0,0000	0,0108	0,1331	0,1331	0,1450	0,2901
Saft der ausgel. Schnitzel . . .	4,1040	1,7600	0,0000	0,0000	1,7440	1,7440	0,5920	2,3360
Diffusionsaft . . .	0,8710	0,0405	0,0000	0,0045	0,0842	0,0842	0,2873	0,3306
Saft der I. Satu- ration . . .	0,4444						0,4444	0,4444
Klär sirup . . .	0,5115	0,0163	0,0090	0,0000	0,1000	0,0909	0,3951	0,4861
Saft der II. Satu- ration . . .	0,4715			0,0000			0,4715	0,4715
Saft der III. Satu- ration . . .	0,5046	0,0000	0,0388	0,0000	0,0972	0,0588	0,4074	0,4658
Einged. Saft des Verdampfappa- rates . . .	0,5006	0,0000	0,0195	0,0000	0,0838	0,0642	0,4167	0,4810
Filtr. einged. Saft . . .	0,5530	0,0095	0,0148	0,0000	0,0890	0,0742	0,4545	0,5286
Füllmasse . . .	0,5038	0,0209	0,9813	0,0000	0,1080	0,0766	0,3748	0,4515

Durch Rückführung der Nachproducte während der Verarbeitung in den Saft wird derselbe im höchsten Grade verunreinigt. Selbst bei gut ausgeführter Arbeit einzelner Stationen sind sie doch nicht im Stande, die Menge stickstoffhaltiger Substanzen zu vermindern; im Gegentheil zeigt sich ein allmählicher Zuwachs, der immer mit der Zunahme der Stickstoffmenge während der Fabrikation steigt. Deswegen müssten Maassregeln getroffen werden, um den Stickstoff aus der Fabrik zu entfernen. — Auf 100 Th. Zucker wurde ferner gefunden:

	Pentosen
Im Rübensafte	13,275
„ Saft der ausgelaugten Schnitzel	1,663
„ Diffusionssaft	1,352
„ Saft der I. Saturation	0,420
„ Waschwasser	0,322
„ Klärsirup	0,786
„ Saft der II. Saturation	0,735
„ „ „ III.	0,297
„ einged. Saft der Verdampfstation	1,845
„ „ „ (filtrirt)	1,288
In der Füllmasse	1,242

Die Hauptmenge der Pentosen bleibt in den ausgelaugten Schnitzeln zurück; ihre Abnahme ist bis zur letzten Saturation bemerkbar, um dann wahrscheinlich in die Restproducte überzugehen, wobei die Menge eng begrenzt schwankt. Thatsache jedoch ist, dass die Pentosen alle Stationen passiren, ohne vollständig beseitigt zu werden. (Vgl. D. Zucker. 1904, 1782.)

Die stickstoffhaltigen Substanzen der Rübensäfte untersuchte W. Bresler (D. Zucker. 1904, 1393).

Rübensaft enthält auf 100 Stickstoff:

0,29 Proc.	Heteroxanthinstickstoff,
1,58 „	Guaninstickstoff,
0,81 „	Xanthinstickstoff,
0,67 „	Adeninstickstoff,
0,91 „	Hypoxanthinstickstoff,
0,69 „	Carninstickstoff
<hr/>	
4,95 Proc.	Xanthinbasenstickstoff.

Die Bestimmung von Zinn im Zucker. M. Pitsch (Z. Zucker. 1904, 353) fand in vier Proben Demerarazucker Zinn.

Zur Bestimmung von Betaïn empfiehlt Stanek (Z. Böhmen 28, 578) eine Lösung von Jod in Jodkalium.

Krystallisirte Melibiose bespricht ausführlich A. Bau (Z. Zucker. 1904, 481), — M. Woelm (D. Zucker. 1904, 1101) die Herstellung von Raffinose aus Restmelasse der Entzuckerungsanstalten.

Ueber die Bestimmung des Zuckers in Melassetrockenschnitzeln macht M. Gonnermann (Centr. Zucker. 1904, 460) Bemerkungen.

Isoleucin, ein optisch activer Nichtzucker, findet sich nach F. Ehrlich (Z. Zucker. 1904, 775) in den letzten Zuckerabläufen. Man erhält durch blosses Eindampfen von zuckerfreien Melasseschlempen, gleichviel aus welcher Strontianmelasseentzuckerungsanstalt, auf 80° Br. regelmässig in ganz beträchtlichen Mengen feinkrystallinische Niederschläge, die sich äusserlich ungemein ähnlich sehen, auch in ihrer chemischen Zusammensetzung nicht sehr stark differiren, zumeist nicht eine Spur Strontian enthalten und im Wesentlichen aus anorganischen und organischen Kali- und Natronsalzen, Leucin und Isoleucin, d. h. also aus ursprünglichen oder durch Abbau im Verlauf der gesamten Zuckerfabrikation entstandenen Nichtzuckerstoffen der Rübe bestehen. Die Zusammensetzung des Isoleucins entspricht der Formel $C_6H_{13}NO_2$. Die spezifische Drehung in wässriger Lösung ist $[\alpha]_D^{20} = +9,74^\circ$. Setzt man das gleiche Volumen von 10proc. Bleiessig zu, so wird die Lösung sofort linksdrehend und zwar ungefähr viermal so stark wie vorher rechtsdrehend.

Fettsubstanzen der Rübe. A. Rümpler (D. Zucker. 1904, 1231) wies im Rübenmark Betasterin, $C_{26}H_{44}O$, Rübenharzsäure, $C_{22}H_{36}O_2$, Oelsäure, $C_{18}H_{34}O_2$ und Laurinsäure, $C_{12}H_{24}O_2$ nach.

Zum Nachweise kleiner Zuckermengen in Condenswässern ist nach W. Herzog (D. Zucker. 1904, 65) die Fehling'sche Lösung als scharfes Reaktionsmittel bei nicht mehr polarisirbaren Flüssigkeiten ungeeignet, da Condenswässer mit 0,1 Proc. Zucker schon sehr selten sind; bei Anwendung von α -Naphtol zu nur ganz schwach zuckerhaltigen Wässern herrscht die schon bekannte Unsicherheit. Sowohl molybdänsaures Ammon, als auch Kobaltsalzlösung geben selbst noch bei ganz minimalen Zuckermengen wahrnehmbare Unterschiede in den Farbtönen, wenn man eine gleichartige Behandlung einer Probe destillirten Wassers als Gegenprobe ausführt. Keine dieser Reactionen ist ganz einwandfrei.

S t a t i

Zucker-Gewinnung und -Besteuerung im deutschen Zollgebiet
(Vgl. J. 1903,

Betriebsergebnisse der Zuckerfabriken.

Verwaltungs-Bezirke	Zahl der im Betrieb ge- wesenen Fabriken	I. Es sind im Betriebsjahre 1903/04 (1. Sept. 1903 bis 31. Aug. 1904) verarbeitet worden					
		Rohe Rüben	Roh- zucker	Ver- brauchs- zucker	Zucker-Abläufe		
					im Gansen	Hiervon wurden entsuckert mittels	
						der Aus- scheidung	der Strontian- Verfahren
a) R e b e n -							
Ostpreussen	2	486 025	—	—	—	—	—
Westpreussen	18	6 417 925	21 920	—	—	—	—
Brandenburg	13	5 150 120	14 003	—	—	—	—
Pommern	11	7 048 742	12 246	—	—	—	—
Posen	20	14 623 511	1 641	—	—	—	—
Schlesien	56	16 996 091	804 324	3 540	22 216	22 216	—
Prov. Sachsen	110	23 512 173	412 839	24 770	10 173	10 173	—
Schleswig-Holstein	2	199 473	—	—	—	—	—
Hannover	43	10 854 220	35 176	5	—	—	—
Westfalen	5	1 049 393	1 025	543	—	—	—
Hessen-Nassau	2	558 800	1 280	—	—	—	—
Rheinland	10	3 688 241	239 259	—	40 381	40 381	—
Königreich Preussen	292	100 534 714	1 544 773	38 863	72 770	72 770	—
Bayern	3	834 599	16 950	287	—	—	—
Sachsen	4	1 304 684	29 938	240	—	—	—
Württemberg	4	837 603	133 741	71 190	—	—	—
Baden und Elsass-Lothringen	2	552 962	229 564	1 762	—	—	—
Hessen	5	1 531 905	35 235	20 245	—	—	—
Mecklenburg	12	6 093 542	1 369	—	—	—	—
Thüringen	7	1 735 125	—	—	—	—	—
Braunschweig	31	7 807 889	17 610	8 151	—	—	—
Anhalt	24	5 547 966	8 153	—	—	—	—
Zusammen	384	126 770 989	2 027 323	140 723	72 770	72 770	—
b) Z u c k e r -							
Westpreussen und Pommern	2	—	1 164 264	15 453	—	—	—
Schlesien	2	—	343 732	—	—	—	—
Prov. Sachsen	9	—	4 740 469	300	—	—	—
Schleswig-Holstein	2	—	894 421	13	—	—	—
Hannover	2	—	20 399	700	—	—	—
Westfalen	2	—	29 182	—	—	—	—
Rheinland	8	—	822 796	5 826	—	—	—
Königreich Preussen	27	—	8 015 333	22 307	—	—	—
Bayern	2	—	1 128 351	—	—	—	—
Sachsen	3	—	12 648	39 790	—	—	—
Braunschweig	5	—	488 116	11 219	—	—	—
Hamburg	6	—	10 268	215	—	—	—
And. Bundesstaaten (Baden, Thüringen, Anhalt)	3	—	886 927	—	—	—	—
Zusammen	46	—	10 541 655	73 521	—	—	—
c) M e l a s s e - E n t -							
Königreich Preussen (Schles., Sachsen, Hannover)	3	—	96 457	—	1 103 068	—	1 103 068
Andere Bundesstaaten (Braunschweig, Thüringen, Anhalt)	3	—	128 368	74 778	1 162 629	—	1 162 629
Zusammen	6	—	224 825	74 778	2 265 697	—	2 265 697
Z u c k e r - F a b r i k e n							
Im deutschen Zollgebiet . . .	436	126 770 989	12 793 813	229 047	2 233 467	72 770	2 265 697

s t i k.

während des Betriebsjahres 1. September 1903 bis 31. August 1904.
289.)

(Mengen in hk = 100 k.)

II. Es sind im Betriebsjahre 1903/1904 (1. Sept. 1903 bis 31. Aug. 1904) gewonnen worden							
Rohsucker aller Produkte	Verbrauchszucker						
	Krystall- sucker	granulirte Zucker	Brot- sucker	Platten-, Stangen- und Würfel- sucker	gemahlene Raffinade	gemahlener Melis	Zusammen (einschl. Zucker- waren)
s u c k e r - F a b r i k e n .							
63 216	305	—	—	—	—	—	305
349 051	47 057	—	—	187	—	8 418	55 612
693 871	388	40 854	—	—	6 599	—	47 708
992 277	24 520	330	—	—	—	12 280	27 230
2 064 966	1 094	18 027	—	—	20 800	28 061	120 116
2 122 852	18 937	197 322	89 735	107 339	357 920	97 458	1 054 335
4 459 387	297 262	234 914	1	—	67 449	188 315	804 929
28 284	96	—	—	—	—	—	96
1 271 922	124 674	—	—	727	931	14 506	151 912
78 016	59 020	—	—	387	—	—	59 407
76 782	1 226	5	—	166	127	—	1 544
398 826	85 944	—	11 519	127 318	26 515	—	288 479
12 198 510	670 483	490 962	101 255	236 124	480 401	349 126	2 616 668
108 998	2 261	—	9 032	7 831	2 120	1 692	24 954
167 792	—	—	—	—	2 852	39 271	42 481
121 302	18 115	—	59 749	22 260	18 267	2 779	179 452
29 229	22 700	—	91 558	104 546	26 917	3 420	261 561
142 222	74 967	—	—	8 224	12 489	—	102 599
774 214	25 466	15 544	—	—	—	12 048	62 058
252 169	709	—	—	—	—	—	709
1 015 297	61 222	—	—	1 516	12 522	—	75 240
692 610	24 210	55 212	25 106	—	1 591	14 016	125 511
16 502 204	911 597	561 219	296 700	291 261	568 176	422 262	3 508 222
R a f f i n e r i e n .							
12 261	—	502 221	120 965	87 455	198 975	142 642	1 066 194
1 522	—	29 262	24 551	11 126	112 242	62 460	210 284
17 276	266 624	1 562 962	292 565	691 219	529 970	562 220	4 229 529
—	40 192	266 291	40 652	170 259	76 450	162 222	795 480
—	—	—	—	—	—	—	17 656
—	—	966	—	—	—	—	24 942
—	107 221	174 252	76 442	196 277	21 612	19 462	722 212
21 070	414 742	2 547 676	716 176	1 152 146	999 256	951 724	7 127 092
—	122 971	—	214 174	459 529	127 264	10 296	1 012 296
—	—	—	1 211	7	1 552	2 910	41 152
7 541	22 572	74 666	119 155	52 920	116 150	52 570	452 270
—	—	—	—	—	—	—	2240
—	49 200	220 622	104 462	102 199	64 150	112 462	219 217
22 611	620 421	2 002 220	1 155 172	1 772 201	1 209 572	1 120 972	9 521 974
z u c k e r u n g s - A n s t a l t e n .							
61 542	295 426	—	—	—	—	22 026	477 512
42 567	122 272	70	—	12 622	42 422	229 016	597 116
105 110	522 201	70	—	12 622	42 422	451 102	1 074 622
ü b e r h a u p t .							
16 652 525	2 075 229	2 564 269	1 451 272	2 177 750	1 926 192	2 004 427	14 105 525

Verarbeitung von Rüben zur Zuckergewinnung.

Verwaltungs-Bezirke	Zahl der Betriebe	Dampf- maschinen		An Rüben wurden verarbeitet	An Rohzucker wurden gewonnen		Zur Her- stellung von 1 k Rohzucker waren Rüben erforder- lich
		Zahl	Pferde- stärken		im Ganzen	durch- schnitt- lich aus 1 hk Rüben	
				t	t	k	k
Ostpreussen	2	28	684	43 603	6 256	14,35	6,97
Westpreussen	18	285	8 067	641 798	88 891	13,85	7,22
Brandenburg	13	197	5 124	515 012	73 287	14,23	7,03
Pommern	11	212	6 607	704 874	102 140	14,49	6,90
Posen	20	396	13 454	1 462 351	219 679	15,02	6,66
Schlesien	56	762	20 220	1 699 609	248 608	14,63	6,84
Prov. Sachsen	110	1664	32 948	3 351 217	490 123	14,63	6,84
Schleswig-Holstein . .	2	23	395	19 947	2 839	14,23	7,03
Hannover	43	616	14 202	1 085 422	150 553	13,87	7,21
Westfalen	5	75	2 335	104 939	14 239	13,57	7,37
Hessen-Nassau	2	40	655	55 880	7 722	13,82	7,24
Rheinland	10	186	4 264	368 824	47 460	12,87	7,77
Königreich Preussen	292	4484	108955	10 053 471	1 451 797	14,44	6,92
Bayern	3	42	2 040	33 460	11 945	14,31	6,99
Sachsen	4	60	1 381	130 468	19 145	14,67	6,81
Württemberg	4	59	1 125	33 760	10 785	12,88	7,77
Baden und Elsass- Lothringen	2	19	600	55 296	7 843	14,18	7,05
Hessen	5	53	2 246	152 191	19 866	13,05	7,66
Mecklenburg	12	197	5 655	609 354	84 351	13,84	7,22
Thüringen	7	108	2 180	173 513	25 896	14,92	6,70
Braunschweig	31	433	8 807	780 789	107 361	13,75	7,27
Anhalt	24	369	7 306	554 797	83 502	15,05	6,64
Im deutschen Zoll- gebiet	384	5824	140295	12 677 099	1 822 491	14,38	6,96

Zahl, Einrichtung und Arbeitszeit der Rübenzuckerfabriken des deutschen Zollgebiets.

(Vgl. J. 1903, 295.)

Betriebsjahre	Zahl der im Betrieb gewesenen Fabriken	In denselben wurden Dampf- maschinen betrieben:		An Rüben wurden verarbeitet hk	In einer 12stün- digen Arbeits- schicht wurden Rüben ver- arbeitet hk	Aus den verarbeiteten Rüben wurde gewonnen Rohzucker aller Producte hk	Aus 1 hk Rüben wurde gewonnen Rohzucker aller Producte hk	Zur Her- stellung von 1 hk Roh- zucker waren an Rüben erforderlich hk
		Zahl	mit zusammen Pferdestärken					
1884/85	408	4196	56 119	104 026 883	1072	11 230 303	10,79	9,26
1889/90	401	4509	63 753	98 226 852	1285	12 136 892	12,36	8,09
1894/95	405	5324	94 952	145 210 295	1811	17 668 051	12,15	8,23
1899/1900	399	5645	126 849	124 398 014	2208	16 912 576	13,58	7,37
1900/1901	395	5738	128 772	132 539 089	2268	18 747 150	14,14	7,07
1901/1902	395	5789	134 567	160 128 668	2451	21 823 605	13,68	7,84
1902/03 (13 Mon.)	393	5811	188 020	112 709 776	2320	16 454 435	14,60	6,85
1903/1904	384	5824	140 295	126 770 989	2575	18 224 910	14,88	6,96

Ein- und Ausfuhr von Zucker (in hk).

Betriebsjahre	Einfuhr				Ausfuhr				
	Verbrauchs- zucker	Roh- zucker	Sirup und kollplich- tige Melasse	Melasse zur Braut- wein-Be- reitung	Gegen Ausfuhrvergütung oder Zuschuss			Zucker ohne Aus- fuhr-Ver- gütung oder Zuschuss	Melasse und Sirup
					Roh- zucker u. dgl.	Kandis- u. dgl. Zucker	Anderer harter Zucker		
1884/85	12 643	20 668	83 372	2 816	5 587 931	760 154	318 852	403	650 618
1888/89	19 078	20 164	21 241	—	4 124 242	1 641 518	156 506	453	245 699
1893/94	4 482	5 999	1 204	—	4 366 745	2 550 875	62 562	12 660	512 844
1898/99	7 107	4 106	1 052	—	4 996 026	4 367 852	198 265	10 889	68 621
1899/1900	7 431	4 132	1 118	—	4 859 846	4 174 078	212 198	5 646	48 593
1900/1901	7 942	4 649	892	—	5 382 706	5 313 000	160 166	5 005	14 969
1901/1902	12 668	5 119	959	—	5 170 496	5 996 345	276 339	2 252	30 682
1902/1903	10 286	9 980	789	—	4 527 924	6 277 899	228 381	8 803	81 158
(13 Monate)									
1903/1904	Rohr- Rüben- Zucker	Rohr- Rüben- Zucker	Verbrauchszucker			Rohr- Zucker	Rüben- Zucker	—	19 521
	40 187 9 919	12 707 298	897	—	5 4190231	1	4 066 165		

Gewinnung, Einfuhr, Ausfuhr, Verbrauch und Abgabenertrag von Zucker.

Betriebs- jahre	Zahl der			In diesen Betriebs- anstalten wurde im Ganzen gewonnen, in Roh- zucker berechnet	Zur Herstellung von 1 hk Rohzucker waren durch- schnittlich an Rüben erforder- lich ¹⁾	Einfuhr von Zucker aus dem Auslande in Roh- zucker berechnet	Ausfuhr nach dem Auslande		Nach Abzug der Ausfuhr von der Ge- winnung verbleiben für den inländischen Verbrauch		Zum inländischen Verbrauch sind in den freien Verkehr gesetzt worden in Rohzucker gegen Entrichtung	
	Rübenzucker- fabriken	Zuckerraffinerien	Melasse-Eintrache- rungen-Anstalten				in Rohzucker berechnet	Sirup und Melasse	ohne Berücksichtigung der Einfuhr, in Rohzucker berechnet	mit	der Ver- brauchs- abgabe	der Verbrauchs- abgabe und des Ein- gangsolls *)
1894/1895	405	56	6	18 279 735	7,94	13 784	10 460 432	435 158	7 819 303	7 833 087	6 187 203	6 150 987
1895/1896	397	55	6	16 370 573	7,18	14 215	9 581 284	400 113	6 789 289	6 803 504	7 429 451	7 443 666
1896/1897	399	51	6	18 212 232	7,58	15 325	12 375 214	260 450	5 837 018	5 852 343	5 608 495	5 618 820
1897/1898	402	50	6	18 443 996	7,43	12 988	10 418 012	65 768	8 025 984	8 088 972	7 069 387	7 082 375
1898/1899	402	49	6	17 224 291	7,05	12 003	10 102 977	68 621	7 121 314	7 133 317	7 558 980	7 570 983
1899/1900	399	48	6	17 954 785	6,93	12 389	9 761 645	48 593	8 193 140	8 205 529	8 490 645	8 503 034
1900/1901	395	47	6	19 791 183	6,70	13 473	11 442 508	14 969	8 348 680	8 362 153	7 739 684	7 753 157
1901/1902	395	46	6	23 022 464	6,96	19 195	12 164 864	30 682	10 857 600	10 876 795	7 435 201	7 454 396
1902/1903	393	45	6	17 890 700	6,30	21 409	11 791 195	81 158	6 099 505	6 120 914	8 098 119	8 119 528
(13 Monate)												
1903/1904	384	46	6	19 211 365	6,60	68 623	8 736 234	19 521	10 475 131	10 543 754	11 303 263	11 371 886

1) Diese Berechnung umfasst die Gewinnung sämtlicher Zuckerfabriken, während in Tab. S. 282 und 283 die Rüben verarbeitenden Fabriken allein berücksichtigt sind.

*) In Verbrauchszucker ausgedrückt: (ohne Abläufe)

1894/95	5 526 947	10,68	1899/1900	7 640 445	13,68
1895/96	6 688 596	11,09	1900/1901	6 965 656	12,29
1896/97	5 050 780	11,75	1901/1902	6 692 609	11,64
1897/98	6 363 989	12,88	1902/1903	7 286 103	12,45
1898/99	6 803 806		1903/1904	10 206 103	17,17 (auf 12 Mon. berechnet 12,02 k)

Betriebs- jahre	Bevölkerungs- Ziffer für die Mitte des Be- triebsjahres	Auf den Kopf der Bevölkerung ent- fallen in Rohzucker berechnet	Gesamter Abgabenertrag				
			Verbrauchs- abgabe	Zölle	Zusammen	Hievon ab: Steuer- vergütungen	Bleibt Reinertrag
			1000 Mark				
1894/95	51 817 000	11,87	100 228	524	100 752	15 038	85 714
1895/96	52 569 000	12,34	121 558	550	122 108	18 407	103 701
1896/97	53 254 000		111 946	510	112 456	25 562	86 894
1897/98	54 168 000	13,07	137 085	445	137 530	36 659	100 871
1898/99	54 938 000	13,78	143 644	416	144 060	34 827	109 233
1899/1900	55 835 000	15,23	159 565	429	159 994	33 270	126 724
1900/1901	56 697 000	13,67	146 685	456	147 141	31 450	115 691
1901/1902	57 478 000	12,97	148 618	714	144 382	40 739	103 693
1902/03 (18Monate)	58 512 000	13,88	154 183	776	154 939	37 346	117 593
1903/04	59 482 000	19,13	141 699	1219	142 918	13 211	129 707

Production und vorläufige Productions-Schätzungen in Tonnen.

	1904/1905	1903/1904	1902/1903	1901/1902
Deutschland	1 564 000	1 921 100	1 750 700	2 293 300
Oesterreich	900 700	1 158 800	1 050 900	1 291 100
Frankreich	597 600	794 431	823 600	1 109 700
Russland	947 200	1 160 660	1 169 600	1 076 200
Belgien	171 300	202 850	200 000	325 000
Holland	134 000	123 500	102 400	203 200
Schweden	83 000	107 241	73 400	127 000
Dänemark	44 900	47 000	37 000	58 100
Andere Länder	173 200	230 000	210 000	200 000
Europ. Rübenzucker zusammen .	4 615 900	5 745 582	5 417 600	6 683 600
Rohrzuckerernten(Willett & Gray)	4 638 000	4 251 189	4 147 311	4 079 000
Vereinigte Staaten Rübenzucker (Willett & Gray)	209 000	208 100	195 500	163 100
Zusammen	9 462 900	10 204 871	9 760 411	10 925 700

Oesterreichs Zuckerindustrie.

	Böhmen		Uebrigcs Cisleithanien		Ungarn und Bosnien		Zusammen	
	1902/03	1903/04	1902/03	1903 04	1902/03	1903/04	1902/03	1903/04
Zahl der im Betriebe gestandenen Rüben- zuckerfabriken . .	127	127	67	66	22	22	216	215
Rübenanbaufläche ha	113 100	125 600	91 200	95 200	99 700	88 300	304 000	309 100
Verarbeitete Rüben in Mill. hk	28,6	36,2	21,8	22,9	20,9	18,7	71,3	77,8
Erzeugter Zucker in Rohzuckerwerth t	440 225	562 528	316 952	336 555	294 087	260 138	1 051 264	1 159 221
Für Inland versteuert. Consumzucker . t	155 689	192 889	156 462	170 254	64 653	98 810	376 804	456 953
Ausfuhr von :								
Raffinade t	374 717	269 028	118 077	109 624	146 715	95 480	639 509	474 132
Rohzucker t	15 214	5 654	12 750	8 291	80 541	41 499	108 505	55 444
Sa. in Rohzuckerwerth t	431 566	304 573	143 946	180 096	243 558	147 589	819 070	582 258

Frankreich (Mengen in t):

	Erzeugung einschl.Melassezucker		Einfuhr		Ausfuhr	
	1904/05	1903/04	1904/05	1903/04	1904/05	1903/04
September . .	1 360	3 527	11 721	20 250	39 523	20 786
October . . .	255 891	249 545	8 237	9 818	35 401	15 625
November . .	303 211	346 157	6 439	10 654	25 947	14 069
December . .	53 738	178 819	8 192	6 479	28 875	16 516
Januar	3 754	17 068	2 893	1 572	12 074	14 673
	617 454	795 116	37 483	48 245	141 790	81 400
Februar . . .	—	4 701	—	3 495	—	15 066
März	—	2 633	—	3 224	—	30 741
April	—	1 588	—	3 604	—	27 451
Mai	—	1 211	—	4 234	—	18 891
Juni	—	1 329	—	8 304	—	21 281
Juli	—	923	—	9 525	—	21 237
August	—	574	—	9 852	—	—
	—	808 075	—	87 664	—	237 501

Zuckerverbrauch der Vereinigten Staaten.

	Raffinaden aus fremdem Rohsucker t	Inländischer Zucker:					Zusammen t
		aus fremder Melasse t	Rohr- zucker t	Rüben- zucker t	Ahorn- zucker t	Sorghum- u. anderer Zucker t	
1880	805 045	50 617	88 822	857	10 000	1948	151 789
1885	1 122 345	47 259	100 876	600	25 900	1400	176 085
1890	1 257 292	53 282	136 503	2 800	25 000	1500	219 085
1891	1 614 580	31 320	221 951	5 400	15 030	570	274 271
1892	1 597 306	30 000	204 064	12 000	9 500	500	256 074
1893	1 623 872	20 000	235 886	16 000	10 500	500	282 886
1894	1 700 635	15 000	271 336	20 448	5 000	300	312 079
1895	1 572 438	15 000	324 506	30 000	7 500	300	377 306
1896	1 670 963	603	243 220	40 000	5 000	300	289 123
1897	1 715 607	150	310 537	39 684	5 000	—	355 371
1898	1 708 937	1 700	252 812	34 453	5 000	—	293 965
1899	1 844 642	5 200	160 400	62 826	5 000	—	233 426
1900	1 950 044	7 647	174 450	82 736	5 000	—	269 833
1901	1 932 330	17 977	292 150	124 859	5 000	—	439 986
1902	2 092 657	23 600	296 000	148 526	5 325	—	473 451
1903	1 982 605	21 525	292 800	247 563	5 150	—	567 038

Rohrzucker.

Ueber Zuckerrohrbau berichtet W. Krüger (Centr. Zucker. 1904, 309, 545 u. 955) auf Grund der 1902 veröffentlichten Arbeiten.

Zusammensetzung und Verarbeitung des Zuckerrohres in Louisiana bespricht ausführlich C. A. Brown (Centr. Zucker. 1904, 544). Von den Mittheilungen haben folgende Versuche allgemeines Interesse:

a) Dreifache Pressung ohne Anwendung von Dampf oder Wasser.
(Purple Cane, zweijähriges Stoppelrohr.)

Saft von der ersten Mühle	. .	64,50 Proc. vom Rohrgewicht
" " " zweiten "	. .	5,50 " " "
" " " dritten "	. .	2,13 " " "

Saftgewinn 72,13 Proc. vom Rohrgewicht.

Zusammensetzung der Säfte von :

	der ersten Mühle	der zweiten Mühle	der dritten Mühle
Grade Brix	15,86	14,60	14,60
Saccharose	12,93 Proc.	11,41 Proc.	11,30 Proc.
Glukose	1,54 "	1,29 "	1,23 "
Asche	0,37 "	0,58 "	0,77 "
Eiweissstoffe	0,18 "	0,50 "	0,58 "
Freie Säure	0,10 "	0,11 "	0,14 "
Gebundene Säure	0,14 "	0,15 "	0,12 "
Gummikörper	0,10 "	0,56 "	0,51 "
Reinheits-Coëfficient	84,07	78,15	77,39
Glukose-Verhältniss	11,91	11,30	10,88

b) Dreifache Pressung mit Anwendung von Dampf bei der Nachpressung.
(Purple Cane, einjähriges Stoppelrohr.)

Saft von der ersten Mühle	. .	64,31 Proc. vom Rohrgewicht
" " " zweiten "	. .	8,00 " " "
" " " dritten "	. .	4,52 " " "
Saftgewinn	76,83 Proc. vom Rohrgewicht.

Zusammensetzung der Säfte von :

	der ersten Mühle	der zweiten Mühle	der dritten Mühle
Grade Brix	15,84	12,05	11,53
Saccharose	13,50 Proc.	9,40 Proc.	8,70 Proc.
Glukose	1,37 "	0,97 "	0,88 "
Asche	0,37 "	0,57 "	0,65 "
Eiweissstoffe	0,14 "	0,28 "	0,20 "
Freie Säure	0,09 "	0,13 "	0,14 "
Gebundene Säure	0,18 "	0,16 "	0,19 "
Gummikörper	0,24 "	0,54 "	0,88 "
Reinheits-Coëfficient	85,23	78,00	75,45
Glukose-Verhältniss	10,01	10,32	9,42

c) Dreifache Pressung mit Anwendung von 20 Proc. kaltem Wasser bei der Nachpressung.
(Purple Cane, frisch gepflanzt.)

Saft von der ersten Mühle	. .	66,50 Proc. vom Rohrgewicht
" " " zweiten "	. .	12,15 " " "
" " " dritten "	. .	4,51 " " "
Saftgewinnung	83,16 Proc. vom Rohrgewicht.

Zusammensetzung der Säfte von :

	der ersten Mühle	der zweiten Mühle	der dritten Mühle
Grade Brix	15,73	10,48	6,93
Saccharose	14,01 Proc.	8,65 Proc.	5,64 Proc.
Glukose	0,83 "	0,46 "	0,34 "
Asche	0,35 "	0,37 "	0,31 "
Eiweissstoffe	0,12 "	0,22 "	0,21 "
Freie Säure	0,08 "	0,07 "	0,06 "
Gebundene Säure	0,10 "	0,09 "	0,08 "
Gummikörper	0,24 "	0,62 "	0,29 "
Reinheits-Coëfficient	89,07	82,53	81,38
Glukose-Verhältniss	5,92	5,32	6,03

Diese Zahlen zeigen, dass in den Säften von der zweiten und dritten Mühle durchweg eine Abnahme des Reinheitsquotienten und eine Zunahme des Gehaltes an Gummikörpern, Eiweissstoffen, Säuren und ausgelaugter Asche zu verzeichnen ist. Die Anwendung von Dampf geschah in der Weise, dass zwischen die Walzen der zweiten und der dritten Mühle ein Dampfstrahl eingeführt wurde. Dadurch wurde eine

theilweise Coagulation der Eiweissstoffe bewirkt, jedoch mehr Gummi in den Saft gebracht, so dass die Saftreinigung mit grösseren Schwierigkeiten verbunden war.

Die Maceration der Bagasse nach Prinzen-Geerligs liefert grössere Ausbeute, erfordert aber mehr Kohlen (Centr. Zucker. 1904, 363).

Zuckerrohr will Naudet (Int. Sugar. 1904, 165) auspressen, dann in einer Diffussionsbatterie auslaugen und nochmals auspressen.

Bagasse will Villiers (J. sucre 45, 27) mit besonderen Maschinen so bearbeiten, dass sie wie Stroh zu Hüten u. dgl. geflochten werden kann.

Demerazucker enthält nach A. Herzfeld (D. Zucker. 1904, 379) durchweg Zinn. Nach Zuschriften kommt noch heut zu Tage bei der Fabrikation der Yellow Crystals in Demerara in den Vacuumpfannen stets Zinnchlorid in Anwendung. Wiederholt seien in englischen Zeitungen Vergiftungsfälle in Folge des Genusses der Yellow Crystals besprochen worden. Bei solcher Gelegenheit wurde stets deutschem, gefärbten Zucker die Schuld zugeschrieben. Mehrmals gelangte ein entsprechender Artikel in die Londoner „Times“, aus welcher ihn die Zeitungen in Georgetown abdruckten, und die dortigen Pflanze besprachen dann das Ereigniss in entrüsteter Weise. — Lubbock (Int. Sugar. 1904, 356) gibt das zu, behauptet aber, Zinn sei nicht giftig.

Schätzung der Colonialzuckerernten (J. 1903, 301)

am 27. Januar 1904, nach Willett & Gray, New-York (in Tons).

	1904/1905	1903/1904	1902/1903
Vereinigte Staaten, Louisiana	330 000	215 000	300 000
Portorico	155 000	130 000	85 000
Hawaii	312 000	328 103	391 062
Cuba (Ernte)	1 200 000	1 040 228	998 878
Britisch-Westindien:			
Trinidad (Ausfuhr)	44 000	44 058	42 679
Barbados (Ausfuhr)	40 000	58 081	38 179
Jamaika (Ausfuhr)	18 000	14 255	18 772
Antigua und St. Kitts	19 000	19 000	18 000
Französisch-Westindien:			
Martinique (Ausfuhr)	25 000	23 925	29 035
Guadeloupe	36 000	36 000	38 000
Dänisch-Westindien:			
St. Croix	11 000	13 000	13 000
Haïti und San Domingo	45 000	45 000	45 000
Kleine Antillen (oben nicht angeführte)	13 000	13 000	12 000
Mexico (Ernte)	120 000	120 000	112 679
Central-Amerika:			
Guatemala (Ernte)	10 000	10 000	10 000
San Salvador (Ernte)	5 000	5 000	5 000
Nicaragua (Ernte)	4 000	4 000	4 500
Costa Rica (Ernte)	4 000	4 000	4 000

Süd-Amerika:

Britisch-Guyana, Demerara (Ausfuhr)	100 000	113 282	121 570
Holländisch-Guyana, Surinam (Ernte)	13 000	13 000	13 046
Venezuela	3 000	3 000	3 000
Peru (Ernte)	140 000	140 000	140 000
Argentinische Republik (Ernte)	130 000	140 719	130 000
Brasilien (Ernte)	190 000	197 000	187 500

Amerika in Summa 2 967 000 2 729 651 2 760 900

Asien:

Britisch-Indien (Ausfuhr)	15 000	15 000	15 000
Java (Ernte)	975 000	885 561	842 812
Japan	—	—	—
Philippinen (Ausfuhr)	120 000	80 000	90 000

Asien in Summa 1 110 000 980 561 947 812

Australien und Polynesien:

Queensland	137 000	91 828	76 626
Neu-Südwaies	20 000	21 500	21 000
Fidschi-Inseln (Ausfuhr)	56 000	50 000	35 500

Australien und Polynesien in Summa 213 000 163 328 133 126

Afrika:

Egypten (Ernte)	90 000	90 000	87 500
Mauritius	135 000	218 532	150 349
Réunion	41 000	41 117	39 624

Afrika in Summa 266 000 349 649 277 473

Europa:

Spanien	28 000	28 000	28 000
---------	--------	--------	--------

Schätzung der Gesamtproduction 4 584 000 4 251 189 4 147 311

Mehl und Brot.

Die Maschine zur Herstellung von Teig aus geweichtem Korn von G. Greser (D. R. P. Nr. 148 422) besteht aus einer Trommel mit zwei sich entgegengesetzt drehenden Cylindern.

Backofen mit Kanälen zur Zuführung von heisser, am Mauerwerk des Ofens vorzuwärmender und unterhalb des Rostes zur Feuerung tretender Luft der Società Italiana dei Forniper Pane (D. R. P. Nr. 153 989).

Backofen mit im Backraum kreisenden, an radförmigem Gestell angehängten Körben von W. Wolff (D. R. P. Nr. 146 746).

Backofen mit übereinander angeordneten, durch Gas geheizten Zügen. Nach W. Schümer (D. R. P. Nr. 148 421) sind die unter und über den Backkästen befindlichen Kanäle durch je eine senkrechte Wand in zwei Theile getrennt, so dass zwei getrennte, sich oben vereinigende Züge entstehen, in welchen Absperrmittel so angebracht sind, dass mit Ausnahme des unteren die einzelnen Backöfen sowohl wie die linke oder rechte Backofenhälfte ausgeschaltet werden können.

Ofen zum Backen mit Wasser- oder Dampfheizröhren und einer oder mehreren Kammern zum Verbrennen von Gasgemischen von E. Pointon (D. R. P. Nr. 153 246).

Zur Vermeidung von Rauchbelästigung durch Backöfen empfiehlt König (J. Gasbel. 1904, 405) die Heizung mit Mischgas, welches in kleinen Generatoren vor dem Backofen erzeugt wird. (Vgl. Bd. 1, 80.)

Zum Bleichen von Mehl wird dasselbe nach J. N. Aslop (Oesterr. Elektrot. 22, 561) in rotirenden Cylindern, durch welche ozonisierte Luft gepresst wird, durcheinander geschüttelt und soll dadurch 12 Proc. der stickstoffhaltigen Proteide gewinnen (?). Zum Beweise wird folgende Analyse des Mehles mitgeteilt:

	ungebleicht	gebleicht
Wasser	9,84 Proc.	10,13 Proc.
Stärkemehl u. s. w. .	74,11 „	62,24 „
Proteide u. s. w. . .	14,99 „	26,71 „
Asche	0,44 „	0,30 „
Fettstoffe	0,62 „	0,62 „

Die Säure in Mehl und Brot. Nach Dombrowsky (Arch. Hygiene 50, 97) ist die Steigerung der Acidität bei Bereitung des Teiges nur von der Dauer der Gährung und der Temperatur, sowie von der Menge des zugesetzten Wassers abhängig. Von flüchtigen Säuren wurde nur Essigsäure (50,8 Proc. der Gesamtsäure) nachgewiesen. Aus dem Rückstande gingen in Aether über 25,3 Proc. der Säuren, als Milchsäure berechnet, während der Rest den sauren Phosphaten zugeschrieben wird. In mit dem sterilen Mehle angemachten Teige riefen die Säurebildner der Coligruppe aus Sauerteig und dem Bacillus in ähnlicher Weise nur schwache Säurebildung hervor. Eine Steigerung der Acidität bewirkte Hefe mit oder ohne jene Bakterien. Von der Gesamtsäure des Teiges gehen beim Backen in das Brot über bei Roggenbrot etwa 75 Proc., Graubrot etwa 70 Proc., Weizenbrot etwa 58,5 Proc.

Im Mehlteig und im Sauerteig finden sich nach F. Levy (Arch. Hygiene 49, 62) neben typischem Bacterium coli ein Bact. coli albidoliquefaciens und luteoliquefaciens, die alle drei lebhaft Gas und in geringem Maasse Säure bilden. Ausserdem ist ein schwach säurebildender Organismus häufig, der aber kein Gas entwickelt. Die Mehlteiglockerung kann durch alle drei Gasbildner hervorgebracht werden und wird in der Praxis thatsächlich durch sie bewirkt. Bei der Teiglockerung durch Sauerteig dürften die Bakterien in Ausnahmefällen mitwirken können, die Hauptarbeit besorgen aber die Hefen. Säurebildung kommt den genannten Organismen nur in geringem Grade zu.

Zur Bestimmung des Gliadins im Weizenmehl wird nach H. Snyder (J. Amer. 26, 268) die Probe mit Alkohol behandelt und die Lösung polarisirt.

Zur Untersuchung von Mehl empfiehlt H. Witte (Z. Unters. 1904, 65) das Baumert'sche Stärkebestimmungsverfahren. Zwei Mehlproben ergaben:

	I.	II.
Wasser	14,3000	14,1225
Rohprotein	10,0660	8,6650
Rohfett	1,2620	1,1620
Rohfaser	0,1840	0,2080
Asche	0,2775	0,4625
Maltose	1,0186	1,0120
Dextrin	4,4589	5,2480
Zusammen	31,5670	30,8800
Rest von 100	68,4330	69,1200
Stärke gewichtsanalytisch	68,4000	69,1750

Zur Bestimmung von Protein- oder Aminoamidstickstoff in Mehlen empfiehlt F. v. K ö n e k und A. Z ö h l s (Z. angew. 1904, 1093) das Verfahren mit Natriumsuperoxyd.

Zur Triebkraftbestimmung der Hefe im Teig werden nach A. Pollak (Z. Spirit. 1904, 125) 100 g Mehl mit 2 g Hefe und 60 cc Wasser eingeteigt, in einen Cylinder gefüllt und in ein Wasserbad von 30° gestellt; das Vol. des aufgehenden Teiges wird gemessen.

Das Altern der Teigwaaren, besonders der Nudeln bespricht H. Jaekle (Z. Unters. 1904, 513). — Das Färben der Nudeln hält H. Lührig (das. S. 141) für erlaubt.

Beurtheilung von Teigwaaren. Nach R. Sendtner (Z. Unters. 8, 94 u. 101) sind Teigwaaren (Nudeln) im Allgemeinen ausschliesslich aus Mahlproducten von nacktem oder bespelztem Weizen (Weich- oder Hartweizenmehl oder -gries) ohne Gähren und Backen herzustellende Erzeugnisse, die auch mit unschädlichen Substanzen gefärbt oder mit Eiern gemischt werden können. Eierteigwaaren im Besonderen sind Teigwaaren, bei deren Herstellung auf 1 k Mehl die Eimasse von mindestens 4 Eiern durchschnittlicher Grösse Anwendung findet. Der Farbzusatz bei Teigwaaren und Eierteigwaaren ist einwandfrei zu declariren.

Das Verfahren zum Nachweis von Maismehl im Brot von D. Ottolenghi (Z. Unters. 8, 189) gründet sich auf das Verhalten der im Mais enthaltenen Proteinsubstanzen Maisin α , β und γ , die sich in keinem anderen der in Betracht kommenden Getreide und Leguminosen finden und die sich mit Benzol aus isoamylalkoholischer Lösung ausfällen lassen.

Fleisch u. dgl.

Zur Haltbarmachung von Fleisch in rohem Zustande werden nach R. Emmerich (D. R. P. Nr. 146 968) die Anfangstheile der grösseren Gefässe (Saug- und Schlagadern) der Schlachtthiere vor ihrer Zertheilung mit einer entwicklungshemmenden Flüssigkeit (Essigsäure o. dgl.) ausgespült.

Trommel für Apparate zum Dämpfen, Räuchern und Rösten von Wurst-, Fleisch- und Fischwaaren o. dgl. Nach O. Wendt

(D. R. P. Nr. 151 422) sind an den Trommelscheiben pendelnde Spiesshalter angebracht, in welche jeder Spiess für sich bequem eingelegt und herausgenommen werden kann, ohne die Waare von ihm entfernen zu müssen.

Fleischconservierungsmittel. Nach E. Polenske (Arb. Gesundh. 20, 567) bestanden 15 Conservierungsmittel des Handels im Wesentlichen aus Kochsalz, Salpeter, essigsaurer Thonerde, auch Zucker, Natriumphosphat und -acetat, Chlorammonium und Benzoëssäure.

Das Fleischconservierungsmittel von Herbrechter & Cp. besteht nach H. Matthes (Z. öffentl. 1904, 281) aus Wasser 16 Th., Fluornatrium 0,4 Th., phosphorsaurem Natrium Na_2HPO_4 15 Th., Chlornatrium 51 Th., essigsaurer Natrium 17 Th., ferner Spuren Calcium, Schwefelsäure und Aluminium, sowie geringen Mengen wasserunlöslichen Calciumphosphates. In Folge des Gehaltes an Fluornatrium ist die Anwendung des „Zeolithes“ auf Grund der Bekanntmachung des Reichskanzlers vom 18. Februar 1902 zu § 21 des Fleischbeschaugesetzes vom 3. Juni 1900 verboten.

Zur Darstellung eines dem Fleischextract ähnlichen Genussmittels. Nach G. Eichelbaum (D. R. P. Nr. 148 419) wird entfettete Milch erst peptonisirt und dann der in ihr enthaltene Milchzucker invertirt. Die durch diese Spaltung entstandenen Monoglykosen lässt man durch Bierhefe vergähren, worauf das so erhaltene Product erhitzt, filtrirt und eingedampft wird. Das Verfahren kann auch umgekehrt, d. h. die Inversion der Peptonisirung vorausgeschickt werden.

Die Verluste des Fleisches beim Kochen. Nach H. S. Grindley und T. Majounier (U. S. Dep. Agric. 1904) betrug beim einfachen Kochen in heissem Wasser der Verlust an stickstoffhaltiger Substanz 3,25 bis 12,67 Proc., an Fett 0,60 bis 37,40 Proc. und an mineralischer Substanz 20,04 bis 67,39 Proc., immer bezogen auf das ursprüngliche, ungekochte Fleisch. Die Verluste sind ohne Belang, sofern das zum Kochen benutzte Wasser als Suppe, Fleischbrühe u. s. w. verwendet wird. Beim Braten des Fleisches gingen 0,25 bis 4,55 Proc. der stickstoffhaltigen Substanz, 4,53 bis 57,49 Proc. des Fettes und 2,47 bis 27,18 Proc. der Salze in das Bratenfett über. Das Fleisch, welches zur Herstellung von Kraftbrühe dient, verliert zwar weniger an Nährstoffen, büsst jedoch bedeutend an seiner Schmackhaftigkeit ein. Beim Kochen verlieren die fettreichen Fleischarten und Stücke gegenüber den mageren mehr an Wasser, stickstoffhaltiger Substanz und Salzen. Bei allen angewandten Zubereitungsarten steht der Verlust an Nährstoffen in directem Verhältniss zum Grade des Kochens, d. h. je länger die Kochdauer und je höher die Temperatur, desto grösser sind auch die Verluste an Nährstoffen. Verschiedene Stücke der gleichen Fleischart (von verschiedenen Theilen stammend) ergaben beim Kochen in heissem Wasser Differenzen in Bezug auf Art und Grösse der Verluste. Wenn Fleisch in Wasser von 80 bis 85° gekocht wird, so macht es bezüglich der Verluste

wenig aus, ob es in kaltem Wasser oder in bereits warmem Wasser zum Kochen angesetzt wird. (Chemzg. 1904, 308.)

Die bakteriologische Untersuchung der Fleischconserven bespricht E. Pfuhl (Z. Hyg. 48, 121), — K. Micko (Z. Unters. 1904, 225) die Untersuchung von Fleischextract.

Beurtheilung von Fleisch und Wurst. Untersuchungen von T. Kita (Arch. Hygiene 51, 129) ergaben, dass selbst ein und dieselbe Gattung von Fleisch oder Wurst grosse Unterschiede in der procentischen Zusammensetzung aufweist. Der Käufer einer solchen Waare wird im einzelnen Falle auch nicht entfernt abschätzen können, ob er mehr Eiweiss oder mehr Fett empfängt. Die Möglichkeit, dem menschlichen Körper auch bei regelmässigem Einkaufe in Form von animalischer Nahrung täglich gleiche Mengen von Eiweiss und Fett zuzuführen, ist praktisch nicht erreichbar.

Zur Fettbestimmung in Fleisch und Fleischwaaren empfiehlt T. Kita (Arch. Hygiene 51, 165) das Gerber'sche Aoyd-butyrometer.

Nachweis von Hefenextract im Fleischextract besprechen M. Wintgen (Arch. Pharm. 1904, 537) und C. Arnold (Pharmzg. 49, 176).

Milch, Butter und Käse.

Zur Herstellung halt- und kochbarer Trinkmilch aus Magermilch und Eigelb werden nach L. Bernegau (D. R. P. Nr. 148096) zu 1 l Magermilch entsprechend dem Gehalt an Salzen, welche die Ausfällung des Eigelbs beim Erhitzen verhindern, bis zu 30 g Eigelb zugesetzt, worauf man die erhaltene Mischung pasteurisirt oder sterilisirt.

Keimfreie Milch durch Elektrizität will G. Guarini (Z. Elektr. 1904, 693) dadurch erhalten, dass er durch Milch Wechselströme schickt. — Den elektrischen Widerstand der Milch bestimmte F. Petersen (Landw. Vers. 60, 259).

Beim Pasteurisiren der Milch soll nach H. Swellengröbel (Centr. Bakt. 12, 440) die Milch auf nur 60 bis 65°, bei welcher Temperatur noch keine Hautbildung eintritt, während längerer Zeit und ohne heftige Bewegung erhitzt werden.

Milchbakterien. A. Lux (Centr. Bakt. 11, 267) beschreibt 6 Bakterienarten der Milch, Ch. Marshall (das. 11, 739; 12, 593) die Bakterien bei der Säuerung der Milch, L. Van Slyke (Amer. Chem. 32, 145) das Sauerwerden der Milch.

Nahrungsfett und Milchproduction. Nach A. Morgen (Landw. Vers. 61, 1) übt das Nahrungsfett in Mengen von 0,5 bis 1 g auf 1 k Körpergewicht auf die Bildung von Milchfett eine einseitig günstige Wirkung aus, welche bei Mangel an Fett die thermisch äquivalente Menge Kohlenhydrate nicht auszuüben vermag, und in welcher

Wirkung das Fett auch durch Proteïn nicht ersetzt werden kann. Eine Erhöhung des Nahrungsfettes auf 1,5 bis 2 g auf 1 k Körpergewicht bewirkte nur in einzelnen Fällen noch eine weitere Steigerung der Production an Milchfett. Auf die Beschaffenheit des Milchfettes hat das Nahrungsfett so gewirkt, dass die Oelbeigabe zum Mischfutter eine Steigerung der Jodzahl und Refractometerzahl im Milchfett hervorrief, u. zw. bis zu der Höhe, welche diese Werthe in dem bei Normalfutter producirten Milchfett besaßen, mitunter sogar noch darüber hinaus. Dagegen ist ein sonstiger Einfluss des Nahrungsfettes auf die Beschaffenheit des Milchfettes insofern nicht hervorgetreten, als die beiden sehr verschiedenen Futterfette (Erdnussöl und Hammeltalg) in ihrer Wirkung auf das Milchfett sich fast gleich verhalten haben.

Milchgerinnung. Nach Utz (Centr. Bakt. 11, 600 u. 733) ist die in geronnener Milch gebildete Säure entweder nur d-Milchsäure oder inactive Säure oder ein Gemisch beider. Die Natur der Säure ist nach Zeit und Ort verschieden. Als Erreger kommen vorwiegend *Bact. acidi lactici* (am häufigsten) und *Bact. acidi laevolactici* in Betracht.

Formaldehyd und Milch. Nach E. Löwenstein (Z. Hyg. 48, 239) verändern selbst geringe Mengen Formaldehyd die Milch, so dass sie mit Lab nicht mehr gerinnt.

Zum Conserviren von Milch empfiehlt A. Renard (Rev. d'Hygiène 26, 97) Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd.

Milchconservirung durch Hexamethylentetramin verwirft M. Kämnitz (Milchzg. 33, 40).

Kryoskopie der Milch besprechen L. Nencki und Th. Podczaski (Z. Unters. 6, 1139). — Bestimmung von Zucker in Milch nach Richardson und Jaffé (J. Chemical 23, 309).

Fettbestimmung in Milch nach M. Dominikiewicz (Milchzg. 33, 71), P. Wieske (Milchzg. 1904, 353) und F. Reiss (Pharmzg. 1904, 608). — Die Reactionen des oxydirenden Enzyms der Milch nach W. Rullmann (Z. Unters. 1904, 81).

Herstellung keimfreier Butter. Nach W. Thiessen (D. R. P. Nr. 154 270) wird die Milch zur Sterilisirung auf den jeweils erforderlichen Wärmegrad erhitzt; zugleich wird ihr eine von dem betreffenden Wärmegrad abhängige beständige Eigenbewegung mittels eines Rührwerks ertheilt. Man erhält so eine keinen Kochgeschmack besitzende Milch, die wie üblich weiter verarbeitet wird.

Verfahren zum Sterilisiren von Natur- und Kunstbutter und Milch sowie zum Pasteurisiren und Sterilisiren von fettigen und flüssigen Stoffen. Nach Ch. de Bock (D. R. P. Nr. 153 720) läuft die Masse während ihrer Behandlung in Form von dünnen, senkrechten, in der Richtung ihrer Achsen sich bewegenden und von aussen erhitzten oder gekühlten Säulen um. Die Säulen sind in Folge des Höhenlagenunterschiedes der von der Masse nacheinander durchströmten Elemente in solcher Weise etagenförmig angeordnet, dass sich die Masse in jedem Element stets unter einem hydrostatischen Druck befindet, der grösser

als der Druck des Siedens dieser Masse bei der in dem betreffenden Element herrschenden Temperatur ist und fortgesetzt entsprechend der Erhöhung der Sterilisierungstemperatur sich vermehrt, zum Zweck, die Masse einer beliebigen Temperatur ohne die Gefahr des Siedens und Verbrennens der ersteren aussetzen zu können.

Für die Haltbarkeit von Dauerbutter ist nach A. Kraus (Arb. Gesundh. 22, 235 u. 287) die Höhe des Kochsalzgehaltes nicht ausschlaggebend. Butter ohne Kochsalzzusatz ist schwer haltbar. Ein wesentlicher Unterschied in der Haltbarkeit von mit 3 oder 5 Proc. Kochsalz versetzter Butter besteht nicht. Kochsalzzusatz über 6 Proc. beeinträchtigt die Haltbarkeit. Von wesentlichem Einfluss auf die Haltbarkeit der Butter ist ihre Herstellung, die am besten unter Verwendung von zweimal pasteurisiertem, saurem Rahm und bei niedrigerer Temperatur geschieht. Die geeignetste Verpackung für Dauerbutter sind luftdicht schliessende Glasbüchsen; die Lagerung der Butter im Kühl- oder Eisraum des Schiffes ist für ihre Haltbarkeit von grossem Werth. — Aus zweimal pasteurisiertem, saurem Rahm hergestelltes Butterschmalz ist in geeigneter Verpackung lange Zeit haltbar; es ist für den Tropenversandt deshalb geeignet, weil sich daraus leicht Butter zurückbilden lässt. Als Versandtgefässe eignen sich am besten dunkelbraune Weinflaschen. — Margarine wie Margarinschmalz sind bei sorgfältiger Herstellung und Verpackung sehr haltbar und zum Versandt nach den Tropen geeignet. Die aus dem Schmalz hergestellte Margarine war von guter Beschaffenheit.

Milch für Margarinefabriken. Nach P. Pick (Chem. Rev. 10, 245) wird süsse, frische Vollmilch sofort nach Ankunft sorgfältig pasteurisiert, dann sogleich geschleudert. Der Rahm kommt in einen Eiskasten; die Magermilch lässt man bei 12° stehen, bis sie einen ganz schwach sauren Stich hat. Bei feinerer Margarine mischt man durch eine Knetmaschine der fertigen Kunstbutter Rahm bei.

Pilze in Margarine. Während nach A. Zoffmann (Chem. Rev. 11, 7) Butter nur selten von Schimmel angegriffen wird, ist Margarine, besonders in warmer Jahreszeit, dafür sehr empfänglich; die Thatsache dafür liegt in dem grossen Caseingehalt der Margarine. Es ist daher bei der Herstellung darauf zu achten, die Margarine zu einem möglichst schlechten Nährboden für Schimmel zu machen.

Schäumen und Bräunen der Margarine beim Braten kann nach G. Fendler (Chem. Rev. 1904, 122) durch Zusätze von 2 Proc. Eigelb bez. 0,2 Proc. Lecithin hervorgerufen werden. Für das Bräunen ist ausser den Zusätzen die Anwesenheit geringer Mengen Zucker erforderlich, wie sie der Milchmargarine schon mit der Milch zugesetzt werden.

Mit Cocosfett hergestellte Margarine kommt nach G. Fendler (Apoth. 1904, 422) als Cesarine in den Handel.

Nachweis von Butterverfälschungen mit Hilfe der Phytosterinacetatprobe bespricht M. Siegfeld (Z. Unters. 7, 577), —

A. Reinsch (das. S. 505) sog. anormale Butter, — A. Segin (Arch. Pharm. 1904, 441) den Nachweis von Cocosfett in Butter; desgl. E. Polenske (Arb. Gesundh. 20, 545), — Verfälschte holländische Butter nach Grossmann (Z. Unters. 8, 237).

Bakterien und Käseereifung besprechen F. C. Harrison (Centr. Bakt. 11, 637), A. Rodella (das. S. 452; 12, 82), E. G. Hastings (das. 11, 490), — Boekhout (das. 12, 89).

Käseindustrie in Portugal besprechen C. Percira und H. Mastbaum (Chemzg. 1904, 998).

Sonstige Nahrungsmittel.

Zur Gewinnung der organischen, in den meisten vegetabilischen Nahrungsstoffen enthaltenen assimilirbaren Phosphorverbindung benutzt S. Posternak (D. R. P. Nr. 147 968) als Ausgangsmaterial einen Extract, der erhalten wird, indem man die pflanzlichen Stoffe, wie Samen, Knollen oder Oelkuchen in zerkleinertem Zustande der Einwirkung sehr schwacher Alkalilaugen aussetzt und sodann mit verdünnten Mineralsäuren bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, wobei sich die Phosphorverbindung auflöst, während die Eiweissstoffe im Rückstand bleiben. 100 k von zweckmässig pulverisirtem Oelkuchen werden mit 300 l Wasser, welchem 0,3 Proc. Natriumhydrat hinzugefügt wurden, angerührt. Diese Operation hat zum Zweck die Aleuronkörper, in welchen die organische Phosphorverbindung enthalten ist, locker zu machen bez. zu lösen und so diese letzteren der Wirkung der nachherigen Behandlung leicht zugänglich zu machen. Nach 2 Stunden etwa werden der Flüssigkeit 6 bis 7 l rohe Handelssalzsäure hinzugefügt, das Ganze wird energisch umgerührt und bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst während einiger Stunden überlassen. Hierauf wird filtrirt, ausgepresst und der Rückstand wiederholt mit 150 bis 200 l schwach angesäuerten Wassers ausgezogen. Das auf diese Weise erzielte Product enthält ungefähr 22 Proc. Phosphor, ist seiner Natur und physiologischen Wirkung nach assimilirbar und soll zu Nährzwecken Verwendung finden.

Zur Gewinnung der organischen, in pflanzlichen Nahrungsstoffen enthaltenen assimilirbaren Phosphorverbindung aus von Eiweiss befreiten Samen- und besonders Oelkuchenextracten, versetzt S. Posternak (D. R. P. Nr. 147 969) die essigsäuren Auszüge, welche wie oben aus den mineral-säuren Auszügen durch doppelte Umsetzung mit einem Alkaliacetat gewonnen werden, unter Umrühren mit passenden Mengen eines Calciumsalzes und eines durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metallsalzes, worauf der Niederschlag gewaschen und nach Anrühren mit Wasser mit Schwefelwasserstoff behandelt, das entstehende Schwefelmetall abfiltrirt, die Lösung im Vacuum eingeeengt und der Sirup direct oder nach vorheriger Behandlung mit starkem Alkohol getrocknet wird, zur Gewinnung der in dem Samen- und Oelkuchen ent-

haltenen organischen Phosphorverbindung in reiner und wasserlöslicher Form, theilweise frei, theilweise in Verbindung mit Kalk, Magnesia, Eisen und Mangan.

Zur Reinigung der organischen, in Nahrungsstoffen enthaltenen assimilirbaren Phosphorverbindung behandelt S. Posternak (D. R. P. Nr. 155 798) die Lösungen, Salze oder Fällungen der assimilirbaren organischen Phosphorverbindung zur Befreiung von organischen Verunreinigungen mit Oxydationsmitteln. Wässerige, mineralsaure, organischsaure oder mit Hilfe von Neutralsalzen hergestellte Auszüge von Samen oder Oelkuchen werden bei Siedetemperatur bis zur Rosafärbung mit Kaliumpermanganatlösung versetzt und filtrirt. Die so erhaltene Lösung wird dann auf die erdalkalihaltige oder freie phosphororganische Verbindung oder deren definirte Salze verarbeitet. — 10 k der bräunlich gefärbten, verunreinigten, phosphororganischen Verbindung, wie man sie z. B. bei nicht genau befolgter Arbeitsweise des Pat. 147 969 erhält, oder eines anderen Salzes, wie z. B. des Natron- oder Kalksalzes der organischen Phosphorverbindung, werden in ungefähr 40 l Wasser gelöst bez. suspendirt und so lange bei 50 bis 60° mit Chlor behandelt, bis vollständige Entfärbung eingetreten ist. Man entfernt hierauf das überschüssige Chlor durch Aufkochen, filtrirt von während der Chlorbehandlung ausgeschiedenen harzigen Verunreinigungen und dampft im Vacuum ein. Man erhält auf diese Weise weisse, von organischen Beimengungen befreite Präparate, die einen höheren, dem theoretisch berechneten sich annähernden Phosphorgehalt aufweisen.

Gewinnung von Eiweiss aus Samen oder Pressrückständen der Oelindustrie, insbesondere aus Baumwollsamensamen. J. Zink (D. R. P. Nr. 148 410) behandelt die Ausgangsmaterialien zur Entfernung färbender, riechender und schmeckender Stoffe mit sehr verdünnten wässerigen Lösungen von Hydroxyden der alkalischen Erden. Dem auf diese Weise gewonnenen gereinigten Product werden die Eiweissstoffe mittels einer verdünnten Säure, z. B. Orthophosphorsäure, in der Wärme und bei gelindem Druck entzogen und schliesslich aus der Eiweisslösung durch Zusatz einer starken, Eiweiss schwer lösenden Säure (Salpetersäure, Schwefelsäure) abgeschieden.

Zur Gewinnung eiweisshaltiger Lösungen lässt W. Holtschmidt (D. R. P. Nr. 154 935) solche Säuren, welche Hydrate zu bilden vermögen, insbesondere Schwefelsäure, in nur theilweise hydratisirtem Zustande auf Eiweiss bez. eiweisshaltige Stoffe einwirken.

Zur Gewinnung von Kleber in unveränderter Form wird nach J. Willms (D. R. P. Nr. 147 050) Getreidemehl unter Vermeidung von Teigbildung mit Wasser zu einem dünnen Schlamm verarbeitet, welcher der Einwirkung eines Rührwerkes mit steigender Geschwindigkeit ausgesetzt wird. Hierbei scheidet sich der Kleber in Form von Ballen oder Klumpen aus, während die Stärke als Schlamm zurückbleibt.

Abscheidung von Eiweiss aus Hefeextract. Nach L. W. Gans (D. R. P. Nr. 151 561) wird die bis auf etwa 70 bis 80 Proc. Trockengehalt eingedampfte Hefeextractlösung mit Wasser verdünnt, bis sie 15 bis 25 Proc. Trockensubstanz enthält. Hierauf setzt man die Hälfte des Gewichts der Trockensubstanz an Kochsalz zu, kocht auf und filtrirt den entstandenen Eiweissniederschlag ab.

Herstellung eines Eiweisspräparates aus Vogeleiern. Nach C. Laves (D. R. P. Nr. 147 184) werden die Dotter mit Aceton in der Kälte extrahirt und liefern ein lecithinreiches, eisenhaltiges Product.

Zur Herstellung eines von Eiweiss- und Pektinstoffen freien Extractes aus Kaffee, Thee, Maté, Cacao, Kola, Chinarinde, Waldmeister o. dgl. werden nach L. Graf (D. R. P. Nr. 148 906) die Extracte mit Kohlensäure unter Druck erhitzt und die dadurch ausgefallenen Eiweiss- und Pektinstoffe durch Filtriren o. dgl. entfernt.

Zur Darstellung von Casein- und anderen Eiweisspräparaten werden nach Bauer & Cp. (D. R. P. Nr. 152 380) bei den durch Pat. 98 177 bekannten Verfahren zur Darstellung von Casein- und anderen Eiweisspräparaten an Stelle der Salze der Glycerinphosphorsäure Salze der fettsäuresubstituirten Glycerinphosphorsäuren, z. B. der Mono- und Distearylglycerinphosphorsäure, Mono- und Dipalmitylglycerinphosphorsäure und Mono- und Dioleylglycerinphosphorsäure verwendet. Die so erhaltenen Producte sind im Gegensatz zu ähnlichen Caseinpräparaten in kaltem Wasser wenig löslich und geschmacklos.

Nach dem fernerem Zusatz (D. R. P. Nr. 152 450) lässt man mannitphosphorsaure Salze oder die Salze der Dulcit- oder Sorbitphosphorsäure auf animalisches oder vegetabilisches Casein oder Alkalialbuminate einwirken. Die so erhaltenen Präparate quellen in kaltem Wasser zwar auf, lösen sich aber wenig, haben in Folge dessen vor den bekannten ähnlichen Producten den Vorzug grösserer Geschmacklosigkeit.

Zur Herstellung von Trockenpräparaten aus thierischen und pflanzlichen Säften für Nahrungs-, Erfrischungs- und Arzneimittelpurposes. Nach G. F. Meyer (D. R. P. Nr. 154 732) werden die Säfte mit vom Krystallwasser befreiten Salzen in dem Verhältniss vermischt, dass der Wassergehalt des betreffenden thierischen oder pflanzlichen Saftes annähernd der Wassermenge entspricht, welche das Salz in Form von Krystallwasser aufzunehmen vermag. Die erhaltenen Trockenpräparate werden in der Kälte durch Lagern im luftverdünnten Raum oder über wasserentziehenden Substanzen wieder vom Krystallwasser befreit und dann mit neuen Mengen organischer Flüssigkeit vermischt.

Zum Conserviren von Lebensmitteln u. dgl. im luftverdünnten Raum wird nach G. Schwarz (D. R. P. Nr. 153 651) zuerst die Luft in dem Raum durch Einsetzen bausteinartiger Füllkörper bis nahezu auf den Raum, den die Speisen beanspruchen, verdrängt; dann wird die Luft in dem verbliebenen freien Raum mit Hilfe einer Luftpumpe verdünnt. Ein zur Ausführung dieses Verfahrens geeigneter Be-

hälter ist dadurch gekennzeichnet, dass sein Boden luftdicht verschiebbar ist, um bei Ausübung des Verfahrens zum Verdrängen der Luft die Arbeit des Einsetzens der Füllkörper verringern zu können.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 154 273) geschieht die Verdrängung der Luft durch Aufblasen von an den Innenwandungen des Schrankes vertheilten luftdichten Blasen oder Beuteln. Nach Abschluss der letzteren gegen die Aussenluft wird die noch in dem Speiseschrank befindliche Luft in bekannter Weise ausgepumpt. Die an der Innenwandung angeordneten luftdichten Gummiblasen oder Beutel sind mit einer gegen die Aussenluft abschliessbaren Rohrleitung in der Art verbunden, dass sie sich beim Einpumpen von Luft in die Leitung im Innern des Behälters ausdehnen.

Conservirung von festen Nahrungsmitteln aller Art mittels Kohlensäure unter Druck. Nach J. Herzfeld (D. R. P. Nr. 147 653) werden die Stoffe zwecks Oeffnung der Poren ihrer Beschaffenheit entsprechend erwärmt, worauf man aus den Zellen die Luft durch vorgewärmte Kohlensäure unter abwechselnder Anwendung von höherem und niedrigerem Druck verdrängt.

Der Sterilisirapparat der Aktiebolaget Sterilisator (D. R. P. Nr. 155 876) besteht aus einer Anzahl ineinander angebrachter Behälter.

Zur Herstellung haltbarer, blanker Fruchtsäfte saugt B. L. Kühn (D. R. P. Nr. 153 561) in bekannter Weise die bei 90 bis 95° sterilisirten Fruchtsäfte ohne Luftzutritt direct durch ein Filter ab. Frische farbige Früchte werden zerkleinert und bleiben vor dem Abpressen des Saftes 24 Stunden in warmen Räumen gut zugedeckt stehen, damit der in der Schale befindliche Farbstoff extrahirt wird; weiss- oder gelbschalige Früchte können sofort abgepresst werden. Bei Saft bez. Sirup aus Sauerkirschen extrahirt man auch das Aroma des Kernes und zertrümmert für diesen Zweck beim Zerkleinern der Kirschen die Kerne ganz oder zum Theil. Der abgepresste Saft wird durch das von einer Niederdruckhaltung erzeugte Vacuum in einen Sterilisator eingesogen, um unter Luftabschluss, durch Heizung mit Dampf, bei 90 bis 95° sterilisirt und keimfrei gemacht zu werden; das geschieht durch einmalige Sterilisirung in kurzer Zeit, die bei verschiedenen Früchten verschieden lang bemessen werden muss, durchschnittlich in etwa einer Stunde. Der sterilisirte Saft bedarf noch der Reinigung, die in bekannter Weise durch Filtriren erreicht wird. Wesentlich ist, dass die Beförderung durch das Filter möglichst stossfrei erfolgt; zweckmässig wird das Filter an den Sterilisator angeschlossen, und der sterilisirte Saft wird von demselben Niederdruckbehälter, welcher den Rohsaft in den Sterilisator führt, durch das Filter durchgezogen. Er gelangt in ein Gefäss, aus welchem die durch Sterilisation keimfrei und durch das Filtriren glanzhell gewordenen Säfte unter Luftabschluss abgefüllt werden können, um dann sofort versandt- und gebrauchsfertig zu sein. Als Abfüllgefäss kann vortheilhaft gleich der Niederdruckbehälter benutzt werden. Beim Absaugen des sterilisirten Saftes durch

das Filter in den Niederdruckbehälter unter Luftabschluss kann im Sterilisator allmählich ein Vacuum entstehen, das die Fortsetzung der Arbeit hindert. Das Ausgleichen dieses Vacuums kann dadurch geschehen, dass man entweder sterilisirte Luft oder besser Kohlensäure einströmen lässt.

Fructol und Werderol. Nach R. Hoffmann (Apoth. Zg. 1904, 78) wird Fructol ein von einer Berliner Firma in den Handel gebrachtes Conservierungsmittel für Fruchtsäfte genannt. Es soll zu 1 Proc. zuckerarmen, zu $1\frac{1}{4}$ Proc. zuckerreichen Rohsäften zugesetzt werden. Es erwies sich als eine 12,5 bis 13-proc. Ameisensäure mit etwas Schwefelsäure und Zucker. — Werderol aus Werder a. H., zu demselben Zwecke in den Handel gebracht, ist ein dem vorigen sehr ähnliches, röthlich gefärbtes Präparat mit etwa 14 Proc. Ameisensäure.

Beurtheilung von Himbeersaft besprechen E. Spaeth (Z. Unters. 1904, 538), A. Beythien (das. S. 544) und A. Juckenack (das. S. 544), derselbe (das. S. 8, 10) die Beurtheilung von Fruchtsäften und Marmeladen (das. S. 8, 26).

Der Zuckergehalt in Erbsen ist nach F. Schwarz und F. Riechen (Z. Unters. 1904, 550) ausser von der Varietät auch vom Reifezustande abhängig. Kleinere, weniger entwickelte jüngere Samen zeigen einen süsseren Geschmack als die weiter entwickelten reifen Erbsen. Bei 5 Proben Erbsenconserven, von denen die eine mit 27,85 Proc. Saccharose hergestellt war, schwankte der Saccharosegehalt in der Trockensubstanz zwischen 2,69 und 30,48 Proc. Der in den Erbsen vorkommende Zucker besteht nur aus Saccharose.

Sauerkrautgährung. Nach Butjagin (Centr. Bakt. 11, 540) ist der wichtigste Erreger der Sauerkrautgährung in Würzburg das Bacterium Güntheri bez. eine demselben sehr nahe stehende Art, Bacterium brassicae Wehmer, wie dies Wehmer für norddeutsches Sauerkraut fand. Auch andere Organismen scheinen zur Erregung der Sauerkrautgährung mehr oder weniger vollkommen befähigt zu sein. Die Angaben von Conrad über Bacterium brassicae acidae sind richtig, und aus der Henneberg'schen Arbeit geht hervor, dass auch von anderer Seite gasbildende, von dem Bacterium brassicae acidae stärker verschiedene Arten gefunden sind.

Künstliche Nährpräparate untersuchte W. Westphalen (Prot. Petersb. Polyt. 1903, 264).

		Eiweiss	Fett	Kohlenhydrate	Cellulose	Wasser	Asche
Aus Vegetabilien	Roborat . . .	79,18	4,15	4,43	0,19	10,65	1,34
	Aleuronat . . .	77,72	1,17	10,71	0,20	9,05	1,15
	Aleuronat (neu)	80,81	5,63	6,05	0,26	7,24	1,18
	Energin . . .	83,75	4,54	0,67	0,27	9,09	1,03
Aus Milch	Nutrose . . .	82,81	0,40	3,04	—	10,07	3,68
	Eucasin . . .	77,60	0,10	6,43	—	10,71	5,16
	Plasmon . . .	70,12	0,67	9,73	—	11,94	7,54
	Sanatogen . .	80,87	0,89	3,85	—	8,82	3,85 ¹⁾
	Galaktogen . .	75,67	1,11	8,90	—	8,18	6,14

1) Hiervon 2,32 = P_2O_5 .

		Eiweiss	Fett	Kohlenhydrate	Cellulose	Wasser	Asche
Aus Fleisch	Puro . . .	52,45	2,16	—	—	36,60	9,79
	Tropon . . .	90,57	0,15	—	—	8,41	0,87
	Soson . . .	93,75	0,35	—	—	4,82	1,08
	Somatose . .	79,38	—	—	—	10,91	6,09

Die gebundene Schwefligsäure in Nahrungsmitteln untersuchte K. Farnsteiner (Z. Unters. 1904, 449), besonders das Bindungsvermögen verschiedener Zuckerarten.

Verdorbene Bohnen. Landmann (Z. angew. 1904, 525) berichtet über seine bakteriologischen Untersuchungen des Bohnensalates, der in Darmstadt im Februar d. J. den Tod von 11 Personen verursacht hatte. Die Untersuchungen ergaben die Anwesenheit eines Giftes in der keimfrei gefilterten Spülflüssigkeit. Dieses Gift tödtete in sehr kleinen Mengen Mäuse und Meerschweinchen innerhalb 1 bis 3 Tagen unter den Symptomen des Botulismus (schlaife fortschreitende Lähmung der gesammten Körpermuskulatur, Pupillenerweiterung u. s. w.). Culturversuche ergaben die Anwesenheit eines anaërobwachsenden ziemlich plumpen Bacillus.

Zur Bestimmung der löslichen Kohlenhydrate in Nahrungsmitteln empfiehlt G. Benz (Z. Unters. 7, 89) 24stündige Digestion mit Wasser.

Futtermittel.

Zum Aufschliessen von Stroh für Futtermittel werden nach F. Lehmann (D. landw. Presse 1904, 207) Stroh und Spreu aller Art in der Weise zubereitet, dass 100 Th. Stroh mit 200 Th. Wasser und 3 bis 4 Th. Aetznatron gemischt, dann in geeigneten Dampfapparaten 6 bis 8 Stunden unter langsam ansteigendem Druck, der bis zu 6 Atm. steigen muss, gedämpft werden. Das Product wird auf diese Weise so verdaulich wie Wiesenheu mittlerer Güte. — Fütterungsversuche fielen sehr günstig aus (D. Zucker. 1904, 1089).

Zur Entbitterung der Lupinensamen mit Kalkwasser ist nach P. Soltsien (Chemzg. 1904, 889) zuweilen Erwärmen erforderlich. Wasser, welches Magnesiumbicarbonat enthält, entbittert ebenfalls.

Bakteriologische Untersuchungen zur Beurtheilung von Kleien nach ihrer Neigung zur Schimmelbildung (Keimkastenmethode) von P. Gordan (Landw. Vers. 60, 73).

Werthverhältniss der drei Rohnährstoffe. Nach dem Commissionsbericht von O. Kellner wurden 30 Futtermittel zur Werthberechnung herangezogen und es wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet, dass in dem angegebenen Zeitabschnitt bezahlt wurde für je 1 k:

	1901/02	1902/03
Protein oder Fett	21,40 Pfg.	22,13 Pfg.
Stickstofffreie Extractstoffe . .	14,47 „	13,32 „
Jahresber. d. chem. Technologie. L. 2.		20

Das Preisverhältniss stellt sich hiernach :

	Rohprotein	Fett	Kohlenhydrate
Im Jahre 1901/02 =	1.5	1.5	1
„ „ 1902/03 =	1.7	1.7	1

Der Futtermittelausschuss macht jedoch den Vorschlag, bis auf Weiteres den Geldwerth von Protein, Fett und Kohlenhydrat nach dem Verhältniss 2:2:1 zu berechnen, denn obwohl dieses Verhältniss mit den directen Ergebnissen der angeführten mathematischen Erörterung nicht absolut übereinstimmt, so erscheint es doch schon aus dem Grunde annehmbar, weil die Differenzen zwischen Garantie und Befund selten einige Procente übersteigen und auch die Marktpreise in den verschiedenen Theilen des deutschen Reiches ziemlich auseinandergehen. Auf jeden Fall ist das bisherige Ausgleichsverhältniss 3:3:1 nicht mehr zutreffend, da es dem Protein und Fett ein Uebergewicht im Preise über die Kohlenhydrate ertheilt, welches diesen beiden Futterbestandtheilen nicht mehr zukommt.

Pentosane im Roggenstroh. Nach A. v. Rudno Rudzinski (Z. physiol. 1904, 317) erfolgt die Pentosanbildung im Roggenstroh unabhängig von der Düngung, denn die angewandten Düngemittel hatten keinen Einfluss auf den Pentosangehalt des Strohes ausgeübt. Die Pentosane sind im Halme nicht gleichmässig vertheilt; am reichlichsten sind sie in der Aehrenspindel vertreten, Spreu zeigt ebenfalls einen beträchtlich höheren Pentosangehalt als Stroh, und in diesem scheint der Pentosangehalt von der Wurzel nach der Aehre zuzunehmen. Der Verdauungscoefficient für die Pentosane im Roggenstroh beträgt im Mittel 46,8 Proc.

Die Verfütterung von kornradehaltigem Futter, wie es im normalen Betriebe des Müllereigewerbes gewonnen wird, ruft nach O. Hagemann (Landw. Jahrb. 32, 929) bei den Hausthieren keine Vergiftung hervor. Milchkühe können nach reichlicher Kornradefütterung Milch mit einem minderwerthigen Fette von anormaler Beschaffenheit geben.

Futterknochenmehl. Nach F. Barnstein (D. landw. Presse 31, 771) wird das beste und einzig empfehlenswerthe Product durch Auflösen von Knochen in Salzsäure und Ausfällen der gelösten Phosphorsäure mit Kalkmilch erhalten; es besteht hauptsächlich aus zwei- und dreibasisch phosphorsaurem Kalk und enthält geringe Mengen von Arsen und Chlor, welche in diesen Mengen unschädlich sind. Weniger empfehlenswerth ist ein Product, welches durch Auflösen von Knochen in schwefliger Säure und darauf folgende Ausfällung mit Kalkmilch gewonnen wird, da es grössere Mengen von schwefligsaurem Kalk enthält. Noch gefährlicher ist ein fluornatriumhaltiger Futterkalk. Futterknochenmehl ist entleimtes Knochenmehl, das vielfach noch mit Kreide vermischt wird. Es ist viel schwerer verdaulich und kann auch noch gesundheitsschädliche Stoffe enthalten.

III. Gruppe.

Gärungsgewerbe.

Hefe und Gärung.

Bei dem Ventil für Gährspunde von G. Nicol (D. R. P. Nr. 154 812) mit belasteter Ventilspindel ist der Ventilkörper unterhalb des Ventiltellers zu einer Hülse ausgebildet, welche in dem Ventilsitz eng anschliessend geführt und mit seitlichen Löchern derart versehen ist, dass zwischen diesen Oeffnungen und dem Ventilteller eine freie Fläche verbleibt, die noch abdichtet, auch wenn noch etwas Schmutz auf dem Ventilsitz haften bleibt.

Gährspund. Nach W. Laux (D. R. P. Nr. 152 709) regelt der Gährspund den im Fasse während der Gärung sich entwickelnden Gasdruck durch eine veränderliche Gewichtsbelastung, welche am unteren, im Ventilgehäuse liegenden Ende der Ventilstange angeordnet ist, um ein Ausschleudern des Ventils zu verhindern.

Selbstthätiger Regler für die Luftzufuhr in unter Vacuum stehende Gährbottiche der Pfaudler Vacuum Fermentation Co. (D. R. P. Nr. 144 835).

Ventil zum Regeln der Druckwasserzuführung in bewegliche Kühlschlangen für Gähr- und Hefebottiche unter Benutzung einer elektrischen Schwachstromleitung von W. v. Rougemont (D. R. P. Nr. 148 759).

Vergleichende Untersuchungen an vier untergährigen Arten von Bierhefe führte H. Will (Z. Brauw. 1904, 176, 882) aus. Die Uebereinstimmung der Culturen auf flüssigen Nährsubstraten mit denjenigen auf festen bildet eine kräftige Stütze für die Anschauung, dass die Kahmhautbildung und die Riesencolonien identisch sind.

Einfluss des Bauer'schen Extractes auf die Gärkraft der Hefe. Nach F. v. Bandrowski (Z. landw. Oesterr. 1904, 495) wird zur Herstellung dieses Extractes abgepresste Bierhefe sammt Hopfenharz und Hopfengerbsäure in offenen Gefässen bei einer Temperatur von 30 bis 40° der Selbstgärung überlassen. Ist die höchste Acidität erreicht und enthält eine herausgenommene Probe kein fällbares Eiweiss

mehr, so wird die Gährung unterbrochen. Frische Hefe wird hierauf mit einem kleinen Theil dieses erhaltenen flüssigen Productes versetzt und dieselbe dem gleichen Vorgange unterworfen. Der Bauer'sche Extract kann die Malzgabe zum Hefegute vertreten, zufolge der in ihm enthaltenen leicht assimilirbaren Stickstoffverbindungen unter der Bedingung, dass die entsprechende Maische zum Hefengute genügend viel für die Entwicklung der Hefe nöthigen Kohlenhydrate enthält; in diesem Falle kann die Gährkraft einer Extracthefe viel grösser sein als die einer gewöhnlichen Hefe. Die im Extract enthaltenen Stickstoffverbindungen werden durch die Hefe viel leichter assimiliert als die des Malzes und als der allgemein als gute Hefenahrung anerkannte Asparaginstickstoff. — Die in Maischen aus verschiedenen Kartoffelarten geführte Hefe kann auch eine verschiedene Gährkraft äussern; sie ist von der Menge und Qualität der in der Kartoffel enthaltenen Stickstoffkörper abhängig. Amidreiche Kartoffelsorten sind für die Hefe wahrscheinlich viel geeigneter.

Triebkraft der Hefe. Nach N. Wender (Oesterr. Brenner. 1904) findet während des „Aufgehens“ des Teiges die Hauptgährung statt, es wird der gesammte Vorrath an leicht vergärbaren Zuckerarten in Alkohol und Kohlensäure gespalten. Die frei werdende Kohlensäure, unterstützt von den bei der Selbstgährung des Mehles und der Hefe gebildeten Gasen, bewirkt das Aufgehen des Teiges. — Schon während dieser Hauptgährung entweicht ein grosser Theil der Kohlensäure aus dem Teige, derselbe sinkt zusammen, wenn nicht neue Mengen Kohlensäure nachwirken. Diese Neubildung von Kohlensäure erfordert neue Mengen vergärbarer Kohlenhydrate. Dieselben werden mit Hilfe diastatischer Enzyme zum Theil aus den Dextrinen des Mehles, zum Theil aus der Stärke direct gebildet. Diese Nachgährung muss anhaltend vor sich gehen, und zwar bis zum Erstarren des Teiges im Backofen. — Die geringere Triebkraft der Bierhefe ist darauf zurückzuführen, dass dieselbe eine geringere Widerstandskraft gegen höhere Temperaturen besitzt und frei von diastatisch wirksamen Enzymen ist. Für die Praxis der Hefefabrikation ergibt sich, dass zur Erzielung triebkräftiger Hefen Rassen zu züchten sind, welche möglichst hohe Temperaturen vertragen und Dextrine vergärende Enzyme enthalten. Vorthailhaft erscheint die Anwendung diastasereicher Maischen oder Würzen.

Fig. 30.

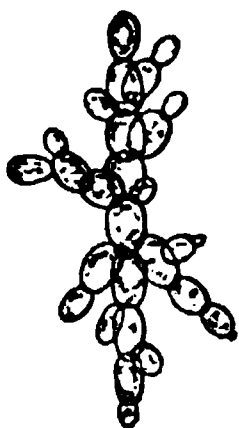
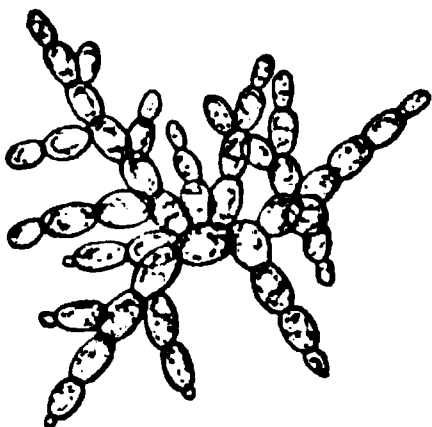


Fig. 31.



Die Einführung von Presshefen vom sparrigen Typus empfiehlt P. Lindner (Z. Spirit. 1904, 156 u. 225). Fig. 30 u. 31 zeigt sparrige Sprossverbände nach 24 Stunden in Tröpfchencultur erhalten. Findet man in den angelegten Tröpfchenculturen gleichartige Keimungsbilder, so ist zunächst die Einheitlichkeit der Hefenprobe verbürgt. Führt der Spross-

modus ausserdem noch zum Typus des sparrig verästelten Sprossbäumchens, dann ist auch kein Zweifel, dass es eine einheitlich zusammengesetzte Oberhefe ist.

Anwärmen des Hefegutes besprechen Neumann, Schirmann u. A. (Z. Spirit. 1904, 388 u. 478). Nach W. Henneberg (das. 1904, 479) säuert der Culturmilchsäurebacillus (B. Delbrücki) bei der Gärtemperatur der Hefe (27,5 bis 30°) nur sehr wenig. 4 Proc. Alkohol lähmt die Säuerung bereits. Sämtliche andere geprüfte 17 Milchsäurebacillenarten wachsen bei der Gärtemperatur und bei Gegenwart der Hefe (27,5 bis 30°) sehr üppig. Von diesen Bacillen sind die, welche keine flüchtige Säure bilden können, ganz unschädlich. Die Arten, die neben Milchsäure auch flüchtige Säure (Essigsäure) erzeugen, sind in der Maische sehr schädlich. (Vergärung nur bis 12,4 oder nur bis 16,7° Bllg.) Werden solche Schädlinge zugleich mit Hefe in die Maische gebracht, so entwickeln sich beide kräftig. Wird Hefe erst nach 1 bis 2 Tagen der gesäuerten Maische (also wie in der Praxis) zugesetzt, so säuern die Bacillen nicht nur weiter, sondern in erhöhtem Grade. — Es lässt sich in der Praxis gar nicht vermeiden, dass während der Säuerung durch den Culturmilchsäurebacillus auch schädliche Arten sich vermehren können. Erhitzt man das gesäuerte Hefegut vor dem Zusatz der Hefe nicht, so werden sich diese Arten noch weiter vermehren und in der Hauptmaische schädlich wirken können. Das Aufwärmen des Hefegutes ist also vorsichtshalber zu empfehlen. Es ist selbstverständlich, dass dem Unterlassen der Aufwärmung nicht stets eine schlechte Hefe und schlechte Vergärung folgt, nämlich dann nicht, wenn keine grösseren Mengen schädlicher Arten vorhanden sind.

Das Verhalten der Hefen in mineralischen Nährlösungen prüfte A. Kossowicz (Z. landw. Vers. 6, 731). Sehr kleine Hefemengen vermehren sich in den üblichen gezuckerten mineralischen Nährlösungen nicht, grössere Hefemengen (über 100 Zellen) zeigen offenbar in Folge in die Nährlösung mitgebrachter, noch unbekannter Substanzen eine schwache Vermehrung, keine sichtbare Gärung; grosse Hefemengen (1 Mill. Zellen) zeigen sowohl Vermehrung als Gärung. Calciumzusatz, sei es als Phosphat oder Chlorid, fördert die Hefevermehrung und Gärung. Die Annahme von Molisch, dass Eisen eine fördernde Wirkung auf Hefevermehrung und Gärung ausübt, konnte durch einen Versuch mit abgezählter Hefenaussaat bestätigt werden. Eisensulfat fördert dieselbe in bedeutend höherem Maasse als Eisenchlorid.

Lebensdauer getrockneter Hefe. Nach H. Will (Z. Brauw. 1904, 269) haben die wilden Hefen eine viel grössere Lebenszähigkeit als die Culturhefen. Von diesen sind die obergährigen Bierhefen empfindlicher als die untergährigen. Nach 7 Jahren kamen nur wenige Culturhefezellen zur Entwicklung, nach 10¹/₄ Jahren waren alle Zellen abgestorben. Dagegen enthielt die aus untergähriger Bierhefe hergestellte Holzkohleconserve sogar nach 13 Jahren und 2 Monaten noch lebens- und entwicklungsfähige Culturhefezellen, und zwar sichtlich noch in

grösserer Zahl. Niedrige Temperatur bis 0° erhöht die Lebensdauer. Der Wassergehalt soll 15 bis 20 Proc. betragen.

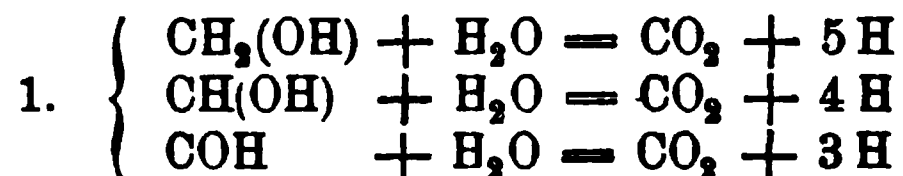
Das Verhalten einiger Culturheferassen bei verschiedenen Temperaturen untersuchte W. Henneberg (Z. Spirit. 1904, 96, 116 u. 239). Aus den umfassenden Versuchen folgt, dass der Tod bei warmer Temperatur in den Fällen bald eintritt, in welchen Nahrung fehlt (Büchsenhefe, Wasser u. s. w.). Die Frage, ob daraus geschlossen werden darf, dass hier die Peptasewirkung die Ursache des Todes ist, kann wohl verneint werden. Der Tod tritt auch bei reichlicher Nahrung verhältnissmässig schnell ein. — Die peptasearme untergährige Hefe stirbt in den Parallelversuchen mit gleichgezüchteten Rassen in manchen Fällen später ab als die peptasereiche Rasse II. Weitere Untersuchungen müssen zeigen, ob dies von dem Peptasegehalt abhängig ist. Jedenfalls ist die peptasearme untergährige Hefe meist am wenigsten widerstandsfähig. Wahrscheinlich ist, dass erst nach dem Tod die Peptase das Protoplasma angreift. Dass die Zellen in den Büchsenhefen so schnell absterben, wird wohl durch die Anhäufung der Stoffwechselproducte (Alkohol und Kohlensäure durch die Glykogenvergährung) und durch die Hemmung der Athmung bedingt. — Chloroformwasserzusatz tödtet je nach der Stärke schneller. Bei 36 bis 53° in 1 Tag. Die obergährige Bierhefe ist am empfindlichsten (z. B. 23 bis 31° in 1 Tag), dann folgt die untergährige Hefe. Am widerstandsfähigsten ist Rasse XII. — Aus den Schlusssätzen ist hervorzuheben, dass die Heferassen verschieden schnelle Selbstverdauung zeigen. Es ist wahrscheinlich, dass die nachweisbare Peptasemenge auch von der Versuchseinrichtung abhängig ist. Vielleicht lähmt z. B. Chloroform bei den verschiedenen Hefen in verschiedenem Maasse. — Die Peptasewirkung ist ferner abhängig von: der Temperatur; je wärmer (bis 50° untersucht) desto besser wirksam, von 25° an ist sie verlangsamt. Bei 6 bis 13° wird sie erst vom 3. Tage an deutlich. Von der Menge der Hefe; in Büchsen (sehr viel Hefe) ist sie am schnellsten, in grösserer Menge Flüssigkeit langsamer. Bier im Gärkeller (11. Tag) und Lagerkeller (30. Tag) enthielt keine selbstverdauten Zellen. Von den unter Bier $\frac{1}{4}$ Jahr bei Zimmertemperatur sich befindenden Zellen (untergährige Hefe) waren $\frac{1}{8}$ der toten fast verdaut. — Für die Praxis dürfte von Wichtigkeit sein, dass bei der kalten Gärtemperatur und Lagerung in der Bierbrauerei keine Selbstverdauung zu beobachten war und bei der wärmeren Gährung (27°) in der Brennerei bei Rasse II (am 7. Tag) bei einem Theil der abgestorbenen Hefezellen deutliche Selbstverdauung eingetreten war. — In alten Agarculturen und in Tröpfchencultur ist die Peptasewirkung sehr gering bei höherer Temperatur; ebenso bei Zimmertemperatur in Agar- und Gelatineculturen. Die Zellen verdauen sich verschieden schnell, manche (spontan gestorbene) gar nicht. Die lange Zeit ($\frac{1}{4}$ Jahr) unter Bier lagernden langsam abgestorbenen Zellen besitzen meist sehr wenig oder keine Peptase. In manchen Fällen scheint die Anwesenheit von etwas Wasser die Peptasewirkung zu verstärken. Die Anwesenheit von Würzegelatine

(Agar) oder wenig Würze lähmt die Peptasewirkung nicht. Chloroformwasser verlangsamt die Wirkung. — Die spontan abgestorbenen Zellen widerstehen vielfach Monate lang der Peptasewirkung, ebenso gekochte Hefe. Manchmal nimmt der unverdaute Inhalt eine gelbliche Farbe an. Die Peptasewirkung ist innerhalb der ersten 5 Stunden nach dem Tode der Zelle mikroskopisch nicht festzustellen. Die Selbstverdauung braucht nicht immer zugleich mit dem Zurücktreten des Plasmas von der Zelloberfläche von Statten gehen, sondern kann auch nur durch Aufhellung des Plasmas vor sich gehen. Bei der Selbstverdauung der Zellen widersteht die Hautoberfläche des Plasmas lange Zeit der Peptasewirkung und kann einen Zellkern vortäuschen. — Ein geringer Rest bleibt stets in den Zellen zurück, doch handelt es sich nicht um einen Zellkern, da die Grösse, Form und Fetthaltigkeit sehr verschieden ist. Oefters finden sich verschieden geformte und verschieden grosse Krystalle in den Zellen. Die Peptase wird je nach der Heferasse bei 64 bis 75 unwirksam. In bei hoher Temperatur verflüssigter Hefe bleibt die Peptase längere Zeit wirksam, doch wird dies Enzym darin noch von der Invertase übertroffen. In Chloroformwasser-Hefe bei 30° ist noch am 23. Tag reichlich, nach 3 Monaten wenig Peptase vorhanden, ebenso bei 7° nach 3 Monaten noch viel. In 2½ Jahr alter, getrockneter Hefe war noch ungeschwächte Peptase. — Die Gelatineverflüssigung der lebenden Hefen trat bei der peptasearmen (nach der Selbstverdauung) untergährigen Hefe früher ein als bei der peptasereichen Rasse XII, ebenso bei der peptasearmen Saazhefe früher als bei der peptasereicheren Hefe Froberg. Es ist starke Selbstverdauung also nicht mit frühzeitiger Gelatineverflüssigung (durch lebende Hefe) stets verbunden. — Katalase ist nachweisbar durch Wasserstoffsuperoxydzersetzung. Alle bisher geprüften Hefearten (z. B. Kahm, Torula, Weinhefe u. s. w.) besitzen dies Enzym. Die untergährigen Hefen besitzen Katalase am stärksten und längsten, Rasse II am wenigsten und kürzesten. Gleichgezüchtete untergährige Hefen haben verschiedene Mengen Katalase. In der durch Hitze verflüssigten Hefe ist es noch längere Zeit wirksam. In Chloroformwasser je nach der Temperatur 1 bis 23 Tage und länger. Die Katalase dringt aus der Zelle in die Flüssigkeit. Chloroformwasser scheint nicht zu lähmen. Katalase wird unwirksam bei 64°; bei den untergährigen Hefen dagegen erst bei 70 bis 75°. Abgestorbene Agarculturen besitzen keine Katalase. Man kann auf diese Weise erkennen, ob eine Cultur noch lebensfähig ist. — Cymase ist in verflüssigter Hefe zuerst von allen geprüften Enzymen unwirksam. Chloroform lähmt stark. — Invertin ist in verflüssigter Hefe lange Zeit, manchmal noch nach 50 Tagen (länger als Peptase) nachweisbar. Wird bei 70 bis 80° unwirksam. Die obergährige Bierhefe besitzt auffallend wenig, die obergährige sehr viel. Chloroform scheint nicht zu lähmen. In Chloroformwasser-Hefe bei 7 bis 31° noch nach 3 Monaten vorhanden.

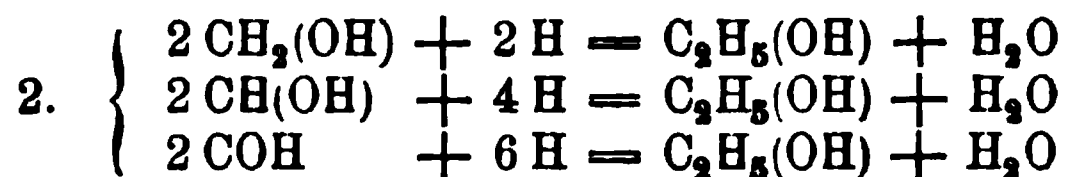
Cymase besteht nach P. Mazé (C. r. 138, 1514) aus zwei Enzymen, aus einem, das den Zucker in Milchsäure zerlegt, und aus einem

zweiten, das letztere in Alkohol und Kohlensäure zerlegt. Bei der Hefe halten sich die beiden Enzyme das Gleichgewicht derart, dass die Milchsäure niemals in freiem Zustande auftritt. Wenn man jedoch Buchner'schen Hefepresssaft verwendet, können die schädigenden Einflüsse von ungleicher Wirkung darauf sein. Lässt man den Presssaft auf Zucker wirken, so muss man demgemäss eine unregelmässige Bildung von Milchsäure beobachten.

Athmungsenzyme der Hefe. Nach J. Grüss (Z. Brauw. 1904, 686 u. 752) wirkt die Hydrogenase wasseraddierend auf die Atomgruppen des Hexosemolecöls, wobei Wasserstoff frei wird:



Der Wasserstoff entweicht nicht, sondern kann sich mit den Atomgruppen selbst zur Bildung von Alkohol vereinigen:



Die Gesamtwirkung ist demnach ebenso wie bei der Cymase-wirkung, wonach nicht ausgeschlossen ist, dass Hydrogenase und Cymase identisch sind.

Hefefermente. K. Shiga (Z. physiol. 42, 502) bespricht die fermentative Umwandlung der Nuclëinbasen und das Vorkommen der Arginase in der Hefe.

Die chemische Natur der Oxydasen ist nach Pozzi-Escot (Rev. chim. 7, 129) noch recht zweifelhaft.

Athmung und Gährung der Hefe. Nach J. Warschawsky (Centr. Bakt. 12, 400) bildet sich in denjenigen Hefearten, welche Alkoholgährung hervorrufen (*S. Cerevisiae* I Hansen, *S. Pombe*) und auf gährfähigen Nährsubstraten herangezogen werden, Cymase. Ihr Vorhandensein wurde in den Acetondauerhefepräparaten auf Grund von Coëfficienten, welche zwischen 10,42 und 30,87 schwankten, festgestellt. In den genannten Hefearten bildet sich, wenn sie auf Nährsubstanzen, die nicht vergohren werden können, herangezogen werden, keine Cymase. Das Verhältniss $\text{CO}_2 : \text{O}_2$ ist beständig niedriger als 1. Bei *S. Pombe*, welche auf gährfähigem Substrat erzogen wurde, dem jedoch Stickstoff in Form von phosphorsaurem Ammoniak zugefügt worden ist, bildet sich keine Cymase. *S. membranæ faciens*, welche bekanntlich keine Gähkraft besitzt, enthält keine Cymase. Die Coëfficienten schwankten zwischen 0,35 bis 0,49, was auf die Anwesenheit einer Oxydase hindeutet.

Hefenkatalyse und Hefenoxydase. Nach W. Issajew (Z. physiol. 42, 102 u. 132) enthält Hefe ein besonderes Enzym, Katalase, welches mit Wasser oder Glycerin extrahirt und mit Alkohol gefällt werden kann. Dieses Enzym wirkt zersetzend auf Wasserstoffsuperoxyd. Die Reaction der Wasserstoffsuperoxydzersetzung

ist eine katalytische; das Enzym bleibt nach der Reaction unverändert zurück. — Ferner enthält Hefe ein Oxydationsenzym, welches ausgezogen und gefällt werden kann. Dieses Enzym oxydirt die in der Hefe enthaltenen, leicht oxydirbaren Substanzen, sowie künstlich zugesetzte Stoffe, z. B. Polyphenole.

Hefekatalase. Nach Neumann-Wender (Z. Bierbr. 1904, 205) sind in der Hefe bisher nachstehende Enzyme mit Sicherheit nachgewiesen worden: 1. Die Invertase, welche Rohrzucker invertirt. 2. Die Glykase oder Maltase, welche aus Maltose Traubenzucker bildet. 3. Peptase, welche peptonisirend wirkt. 4. Die Cymase, welche die alkoholische Gährung erregt. 5. Die Melibiase, welche Melibiose spaltet. 6. Oxydasen, welche Sauerstoff auf oxydirbare Körper zu übertragen vermögen. 7. Hefelab, welches Casein zur Gerinnung bringt. — Bezügliche Versuche ergaben nun, dass sowohl ober- wie auch untergährige Hefen ein Wasserstoffsuperoxyd kräftig zersetzendes Enzym enthalten, welches als „Hefe-Katalase“ bezeichnet werden kann. Die Hefe-Katalase ist nur innerhalb der Zelle wirksam und lässt sich aus der unverletzten Zelle nicht ausziehen. Die katalytische Wirkung des Enzyms wird durch Abtöden der Hefezelle nicht aufgehoben. Die Hefe-Katalase kann im trockenen Zustande bis auf 100° erhitzt werden, ohne unwirksam zu werden. Im feuchten Zustande erhitzt, verliert das Enzym bei 68 bis 72° seine Wirksamkeit. Proteolytische Enzyme wirken auf die Hefe-Katalase nicht ein. Die allgemeinen Enzymgifte vernichten zumeist auch die Wirkung der Hefe-Katalase.

Melibiase, Maltase, Invertase und Cymase vergleicht A. Bau (Z. Spirit. 1904, 9).

Lecithin in der Hefe. Nach O. Hinsberg und E. Roos (Z. physiol. 42, 189) wird Hefeextract mit Aether und verdünnter Natronlauge geschüttelt. Das so hergestellte Hefefett enthält wesentlich Palmitinsäure, daneben ist in kleiner Menge eine Säure von höherem Kohlenstoffgehalt vorhanden, welche den Schmelzpunkt der oberen Fractionen herabdrückt. Ferner hat sich ergeben, dass das Hefefett bez. die darin enthaltenen Säuren Träger der medicinischen Wirkungen der Hefe sind; da die gesättigten Fettsäuren des Hefefettes in kleinen Dosen keine ausgesprochene pharmakologische Wirksamkeit haben, muss diese den ungesättigten Säuren zugeschrieben werden.

Invertin der Hefe. Nach B. Hafner (Z. physiol. 1904, 1) ist es unmöglich, ein wirksames Invertinpräparat darzustellen, welches völlig frei wäre von Kohlenhydrat. Da sich dieses Kohlenhydrat auch nicht durch Dialyse beseitigen lässt, da es im Gegentheil bei der Dialyse immer zugleich mit der wirksamen Substanz durch die Pergamentmembran nach aussen diffundirt, so ist ungereimt anzunehmen, dass wenigstens ein Theil dieses eigenthümlichen Kohlenhydrates einen Bestandtheil des wirksamen Enzymes bildet. Die specifische Wirksamkeit des Enzymes ist nicht gebunden an das Vorhandensein grosser stickstoffhaltiger Gruppen.

Xanthinverbindungen der Hefeextracte. Nach K. Mioko (Z. Unters. 1904, 257) bilden Adenin und Guanin die Hauptmenge der im Hefenextracte enthaltenen Xanthinstoffe, während Hypoxanthin und Xanthin sich nur in geringen Mengen in ihm vorfinden. Carnin, welches einen Bestandtheil der Hefe bilden soll, konnte in dem untersuchten Hefenextracte nicht nachgewiesen werden.

Presssaft aus obergähriger Hefe. Nach A. Harden und W. J. Young (Ber. deutsch. 1904, 1052) liegt der einzige Unterschied zwischen den aus obergähriger Hefe und den von Buchner aus untergähriger Hefe dargestellten Presssäften in der geringeren Intensität der Gährung, welche der Presssaft aus obergähriger Hefe in Glukoselösungen hervorruft; demzufolge gewinnt hier die Selbstgährung des Presssaftes eine grössere Bedeutung. In jeder anderer Hinsicht scheinen sich die beiden Arten von Presssäften völlig gleich zu verhalten.

Hefenextract. Nach J. L. Baker (J. fed. Brew. 9, 468) wurden 100 g gepresste Bierhefe:

	Ausbeute
1. mit 500 cc Wasser 3 Stunden gekocht, abgekühlt filtrirt und in der Flüssigkeit der Extractmenge bestimmt	24,9 Proc.
2. mit 250 cc Wasser 6 Stunden auf 60° erhalten	38,9 „
3. dieselbe Behandlung wie oben, nur enthält das Wasser 0,2 Proc. von dem Hefengewicht an Salzsäure	45,3 „
4. dieselbe Behandlung wie 3, nur enthält das Wasser ausser Salzsäure noch 1 g Pepsin	54,1 „
5. 7 Tage hindurch bei einer Temperatur von 26 bis 27° sich selbst überlassen; die flüssig gewordene Masse auf 500 cc gebracht, filtrirt	80,0 „
6. mit 0,25 g Salzsäure im Autoclaven 1 Stunde auf 134° erhitzt, dann auf 500 cc aufgefüllt, filtrirt u. s. w.	88,2 „

Einfluss der Ernährung der Hefe mit Kohlenhydraten auf das Verhältniss der ausgetauschten Gase. Nach E. Kollegorsky (Centr. Bakt. 9, 95) nimmt das Verhältniss der durch die Athmungsthätigkeit der Hefe bei Gegenwart von Glukose oder Fructose (Zucker von der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$) ausgetauschten Gase zu, dann ab, um wieder fast unmerklich zuzunehmen. Dasselbe ist immer grösser als Eins. — Das gleiche gilt bei Gegenwart von Maltose (Zucker von der Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$). Gänzlich verschieden sind dagegen die Ergebnisse, wenn der Nährlösung Saccharose (ebenfalls ein Disaccharid wie die Maltose) hinzugefügt wird. Allerdings steigt das Verhältniss ebenfalls, jedoch bleibt dasselbe in den ersten Entwicklungsstadien unter Eins.

Die chemischen Vorgänge bei der alkoholischen Gährung untersuchten E. Buchner und J. Meisenheimer (Ber. deutsch. 1904, 417). Sie zeigen, dass die Milchsäure bei der Spaltung des Zuckers eine grosse Rolle spielt und wahrscheinlich als Zwischenproduct der alkoholischen Gährung auftritt. Bekanntlich entstehen aus Invertzucker bei der Behandlung mit Alkali schon bei 70° 30proc. Milchsäure, die als Carbonsäure des Aethylalkohols aufzufassen ist.

Entstehung der im Fuselöl vorhandenen höheren Fettsäuren und Alkohole. Nach A. Bau (Z. Spirit. 1904, 317) können sich die höheren Alkohole durch Reduction auch aus den Fettsäuren bilden. Die von Lindet beobachtete Thatsache, dass die höheren Alkohole gegen Ende der Gärung beträchtlich zunehmen, würde sich so erklären lassen, dass erst an diesem Zeitpunkt eine genügende Menge Fett durch Lipase gespalten ist. Als Urstoff für die Erzeugung des Propylalkohols wäre die Propionsäure anzusehen, welche bei gewissen Gärungen aus der Milchsäure entsteht, auch findet sich Propylalkohol unter den Producten der Milchsäuregärung. Ferner entsteht er durch Einwirkung von Spaltpilzen auf Glycerin. Butyl-, Hexyl- und Hextylalkohol würden durch Reduction aus Butter-, Kapron- und Kaprylsäure entstehen, welche in Fetten weit verbreitet sind. — Eine Schwierigkeit liegt darin, die Bildung der Amylalkohole nach dieser Hypothese zu erklären. Dieselben müssten ihren Ausgangspunkt von den Valeriansäuren nehmen, welche sich neben anderen höheren Fettsäuren aus stickstoffhaltigen Verbindungen (Eiweiss) abscheiden.

Ursprung der Fuselöle. O. Emmerling (Ber. deutsch. 1904, 3535) zeigt, dass die Fuselöle einerseits aus Kohlenhydraten entstehen, andererseits, dass sie durch Bakterien erzeugt werden. Die letzteren sind, wie es scheint, sehr verbreitet. Sie finden sich fast stets auf der Schale der Kartoffel; doch scheinen mehrere Arten die Fähigkeit zu besitzen, höhere Alkohole zu bilden. Die Fuselölbildung erfolgt nur unter anaëroben Bedingungen, ja die Erreger sind zu den strengen Anaëroben zu rechnen. Als besonders geeignet für die Fuselölbildung erscheint von dem Gärungsmaterial die Stärke und die Saccharose, und zwar beide Kohlenhydrate, wenn sie nicht hydrolysiert sind. Die Hydrolyse besorgen die Mikroben selbst, und es hat beinahe den Anschein, als ob die darauf verwendete Arbeitsleistung der Fuselölbildung günstig wäre.

Glycerinbildung bei der Gärung. Nach W. Seifert und R. Reisch (Centr. Bakt. 12, 574) steht die Glycerinbildung mit der Alkoholbildung in keinem Zusammenhange und das Glycerin ist kein directes Gärungsproduct, sondern als ein Stoffwechselproduct der Hefe anzusehen, dessen Menge von der Lebensenergie und Eigenart derselben abhängt. Die Anwesenheit grösserer Mengen Alkohol vermag zwar die Glycerinbildung stark abzuschwächen, aber nicht vollständig zu verhindern. Stoffe, welche in günstiger Concentration die Lebensenergie der Hefe zu steigern vermögen, wie beispielsweise Zucker, rufen gleichzeitig eine erhöhte Glycerinbildung hervor.

Oberhefe. J. van Hest (Z. Brauw. 1904, 540) unterscheidet das biologische Leben, nämlich sich zu ernähren und zu vervielfältigen, und die physiologische Arbeit die Production von Cymase und als unmittelbare Folge davon die Umsetzung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure. Diese Thätigkeiten finden nebeneinander, aber von verschiedenen Zellen statt.

Fruchtätherbildung bei der Gährung. Nach Th. Bokorny (Chemzg. 1904, 301) fällt die Fruchtätherbildung mit der durch die „Cymase“ bewirkten alkoholischen Gährung des Zuckers zusammen, doch ist die Menge des Fruchtäthers keine constante. Vielmehr hat es den Anschein, als fänden ungemein grosse Schwankungen in der Fruchtätherbildung statt, schon durch die Verschiedenheit der äusseren Bedingungen, noch mehr vielleicht durch die Cymasen selbst, welche von verschiedenen Hefen gebildet werden.

Gährung und Athmung der Hefe in Rollculturen. Nach M. Leschtsch (Centr. Bakt. 12, 649; 13, 22) scheidet *Saccharomyces cerevisiae* in den ersten 2 Tagen fast gleiche Mengen Kohlensäure aus in Luft wie in Wasserstoff. Die Entwicklung, zunächst rasch ansteigend, hört in Wasserstoff viel schneller auf; Zufügung von Luft nach dem Wasserstoff ruft für kurze Zeit eine gesteigerte Entwicklung hervor. *S. Pombe* scheidet in Luft bedeutend mehr Kohlensäure aus als in Wasserstoff.

Abnorme Zellformen bei Culturhefen beschreibt W. Henneberg (Z. Spirit. 1904, 450).

Schwefligsäure bei der Gährung. Nach G. Graf (Z. Brauw. 1904, 617) ergaben Gährversuche folgende Werthe für die gebildete Schwefligsäure:

Bierhefen: Nr. 811	.	.	0,6 mg SO ₂ in 1000 cc						
Stamm 7	.	.	5,6	"	"	"	"	"	"
Oberhefe	.	.	7,3	"	"	"	"	"	"
wilde Hefen: Past. II	.	.	1,0	"	"	"	"	"	"
Past. III	.	.	14,3	"	"	"	"	"	"
Weinhefen: Zeltinger	.	.	1,7	"	"	"	"	"	"
Laureiner	.	.	2,0	"	"	"	"	"	"
Wininger	.	.	4,7	"	"	"	"	"	"
Johannisberg	.	.	8,3	"	"	"	"	"	"
Asti	.	.	11,0	"	"	"	"	"	"

Mit zunehmendem Gehalt der Nährlösungen an Sulfaten nimmt die Menge Schwefligsäure etwas zu. Bei Verwendung von Amidnährlösung stieg aber die Menge der gebildeten Schwefligsäure auf 54 mg. Für die Praxis ist es wichtig, dass der Gehalt an schwefliger Säure als eine normale Erscheinung aufzufassen ist. Als höchster Gehalt an schwefliger Säure, die auf diesem Weg in vergohrenen Flüssigkeiten zu Stande kommen kann, ist bisher ein solcher von 57 mg in 1000 cc beobachtet worden; es ist jedoch die Möglichkeit keineswegs von der Hand zu weisen, dass auch diese Grenze gelegentlich noch überschritten werden kann. Jedenfalls gibt ein höherer Gehalt an SO₂, als es nach der gesetzlichen Festlegung zulässig ist, nicht ohne Weiteres ein Recht dazu, einen Zusatz von Sulfiten o. dgl. anzunehmen.

Die alkoholische Gährung der Mucoraceen untersuchte S. Kostytschen (Centr. Bakt. 13, 490 u. 577), — A. Segin (das. 12, 397) die Einwirkung von Bakterien auf Zuckerarten.

Ferment der umgeschlagenen Weine. Nach J. Laborde (C. r. 138, 228) kommen im Wein fadenförmige Fermente vor, welche

einerseits Mannitfermente sind, andererseits das Umschlagen des Weines hervorrufen, und die ferner von der Natur der Umgebung sehr stark beeinflusst werden.

Die Bedeutung der gährungsphysiologischen Forschung für die Praxis besprach Prior (Z. Bierbr. 1904, Sonderabdr.). Buchner zeigte, dass in dem von lebenden Hefezellen freien Zellsaft ein Enzym, das er Cymase bezeichnet, enthalten ist, welches die Spaltung des Zuckers veranlasst. Er zeigte auch, dass mit Alkohol und Aether sowie Aceton abgetödtete und getrocknete Hefezellen Gärung zu bewirken vermögen. Damit ist die Lehre Pasteur's, welcher die Gärung als einen Lebensact der Hefe, der ohne Mitwirkung von Sauerstoff von Statten geht, als das Leben der Hefe ohne Sauerstoff ansah, widerlegt. Die Bildung von Maltose und Rohrzucker in gährfähige Zucker umwandelnden Enzymen sowie die Zuckerspaltungen der Cymase spielen naturgemäss bei allen Gärungen in der Praxis eine grosse Rolle. So ist es selbstverständlich, dass eine Hefe die für die Gärung nöthige Cymasemenge enthalten und während der Gärung auch nachbilden muss, wenn die Gärung mit der erforderlichen Intensität verlaufen soll, und sicherlich wird in manchen Fällen, in welchen die Abnahme der Gährungsenergie oder des Gährvermögens beobachtet wird, Mangel an Cymase innerhalb der Hefezelle die Ursache sein. Die Arbeitsleistung der Hefe besteht in der Bildung neuer Zellen (Vermehrungsvermögen) und der Production von Enzymen. Unter Verhältnissen, welche die Vermehrung beeinträchtigen, findet erhöhte Cymasebildung (Gährvermögen) statt, während bei verminderter Cymasebildung eine erhöhte Zellenvermehrung (Vermehrungsvermögen) eintritt.

Holzproben aus gereinigten Brennerei-Gährbottichen untersuchte W. Henneberg (Z. Spirit. 1904, 37). Trotz der angewandten Desinfectionsmittel sind nur in 3 von 45 Fällen sämtliche Organismen abgetödtet (vorausgesetzt, dass die Proben vorschriftsmässig genommen wurden). Die Desinfectionsmittel, falls sie genügend wirksam waren, gelangten also nicht zu den Organismen in den Holzporen. Auffallend ist, dass bei Anwendung von Kalkmilch so häufig Essigbakterien vorhanden sind. Wahrscheinlich kommt dies daher, dass die Kalkmilch öfters zu alt, d. h. unwirksam geworden war. — Die sterilen Proben zeigen, dass es möglich ist, die Bottichwände keimfrei zu machen (Carbolineumanstrich, starke Kalkmilch und Ausdämpfen). Bei Betriebsstörungen durch Organismen ist danach zu verfahren. — Zu den Schädlingen sind die Essigbakterien und wahrscheinlich die „wilden“ Milchsäurebacillen zu zählen. In 33 Brennereien lag trotz der Anwesenheit dieser Schädlinge keine Störung vor. Dies liegt daran, dass sie bei vorschriftsmässiger Arbeit (kräftige schnelle Gärung u. s. w.) nicht aufkommen können. — Diese Thatsachen dürfen auf keinen Fall dazu veranlassen, die Bottiche weniger wie bisher zu reinigen. Die im Holz sitzenden Organismen werden sich, sobald eine strenge Reinigung ausbleibt, vermehren und Störungen hervorrufen. — Die Befunde geben keine

sichere Entscheidung, ob Eichen- oder Kiefernholz geeigneter ist. Alte poröse Wände sind natürlich am gefährlichsten und bedürfen besonders sorgfältiger Reinigung. — Es ist von grossem wissenschaftlichen und praktischen Interesse, dass wilde Milchsäurebacillen so äusserst häufig sind.

Wein.

Traubenabbeermaschine von E. Bach (D. R. P. Nr. 152 737). — **Traubenraspel** mit wagrecht beweglichem Zerreiber von G. Dranz (D. R. P. Nr. 154 081). — **Vorrichtung zum Mischen von Wein** in geschlossenen Gefässen von P. Benedek (D. R. P. Nr. 149 343).

Die **Fermente der Weinkrankheiten** sind nach P. Mazé (Ann. Pasteur. 1904, 18) verschiedene Bakterienarten, von denen aber immer mehrere Arten gleichzeitig vorkommen.

Die **Säureabnahme im Wein** erfolgt nach W. Seifert (Z. landw. Oesterr. 6, 567) durch besondere Bakterienarten, zu denen vor Allem ein facultativ anaërober Mikrokokkus (*M. malolacticus*) gehört. Die Säure nimmt dadurch ab, dass die Aepfelsäure vornehmlich in Milchsäure unter Bildung von sehr wenig flüchtiger Säure gespalten wird. Der Mikrokokkus zerlegt nur Aepfelsäure, andere natürlich vorkommende Säuren dagegen nicht. In alkoholhaltigen Nährlösungen ruft er bei Luftzutritt schwache Säuerung (Bildung von Essigsäure) hervor. In Nährmedien, die Aepfelsäure und zugleich Zucker enthalten, erzeugt er Säurezunahme. Die entstehende Säure ist weder Bernsteinsäure noch Milchsäure. Die in normalen, gesunden Weinen enthaltene Milchsäure ist ein Product der Aepfelsäurespaltung; ihre Bildung steht mit dem Säurerückgang im Zusammenhang. Hefe bringt nur wenig Aepfelsäure im Wein zum Verschwinden und erzeugt auch keine Milchsäure. Auch Essigsäurebakterien zersetzen Aepfelsäure, doch ohne Bildung von Milchsäure, sie vermögen aber auch andere organische Säuren zu zersetzen. Der Mikrokokkus gedeiht am besten bei 25 bis 34°; bei 3 bis 4°, bei 37° wächst er nicht mehr.

Die **Wirkung der Ameisensäure** bez. des unter dem Namen **Alacet** in den Handel gebrachten Präparates untersuchte derselbe (das. 7, 667) als gährungshemmendes und conservirendes Mittel für Traubenmost und Traubenwein. 100 cc Alacet enthielten 66,38 g Ameisensäure; es ist demnach verdünnte, reine Ameisensäure. Nach Untersuchungen ist die antiseptische Wirkung der Ameisensäure bez. des Alacetes gegenüber der Hefe und anderen im Weine vorkommenden Organismen ziemlich bedeutend; trotzdem erscheint es fraglich, ob sie sich an Stelle der schwefligen Säure im Kellerwirthschaftsbetrieb praktisch Eingang verschaffen wird, zumal die schweflige Säure ein weitaus kräftigeres Antiseptikum darstellt und es noch nicht festgestellt ist, ob die Ameisensäure in den Mengen, in denen sie zur sicheren Conservirung von Most und Wein erforderlich ist, nicht gesundheitsschädlich wirkt.

Weinbeurtheilung. Nach J. Schindler (Z. landw. Oesterr. 7, 407) ist der Begriff „Tiroler Wein“ ein sehr weiter, und es erscheint

deshalb nicht angängig, von der Zusammensetzung dieser Weine im Allgemeinen zu sprechen. Für den Gutachter ist vielmehr die Kenntniss der Traubensorte und Lage für einen auf seine Naturreinheit zu prüfenden Wein von der allergrössten Wichtigkeit. Es ist ferner der Jahrgang zu berücksichtigen, wie nicht minder auch die Bereitungsart des Weines, in welcher letzterer Beziehung namentlich auch die Kostprobe werthvolle Anhaltspunkte zu bieten vermag.

Die Chemie bei der Weinbehandlung und Weinbeurtheilung bespricht Möslinger (Z. angew. 1904, 1087). Dass die Analyse für die Feststellung von künstlichen Eingriffen, wie Ueberstreckung, Verschnitt mit Nachwein u. s. w. kein allzu feines Instrument bildet, das uns durch diese übergrosse Feinheit etwa beständig in Verlegenheit brächte, ist ohne Weiteres zuzugeben. Es ist aber kein besonderer Nachtheil; es ist keine Verfehlung, wenn der Preis einer Waare mit ihrer Beschaffenheit sich in genügender Uebereinstimmung befindet. Ob es ferner richtig ist, die quantitativen Verhältnisse der Zuckerung, nachdem diese selbst ausdrücklich erlaubt wurde, noch besonderen Erwägungen der Moralität, statt ausschliesslich solchen der technischen und ökonomischen Zweckmässigkeit zu unterstellen, ist ebenfalls noch sehr die Frage.

Die Bestimmung des Alkoholgehaltes des Weines geschieht nach P. N. Raikow (Chemzg. 1904, 886) durch Feststellung der Entflammungstemperatur im Erdölprüfer.

Die Bestimmung des Rohglycerins im Weine mittels der Jodidmethode besprechen S. Zeisel und R. Fanto (Z. anal. 1903, 549).

Die Bestimmung von Fluor in Wein und Bier beschreiben F. P. Treadwell und A. Koch (Z. anal. 1904, 469).

Den qualitativen Nachweis der Citronensäure im Wein beschreibt A. Devarda (Z. landw. Oesterr. 1904, 1); 5 bis 10 Proc. der nach Oesterreich eingeführten Weine sind mit Citronensäure versetzt.

Formaldehyd in Wein. Nach F. Mallmann (Z. öffentl. 10, 165) besteht das von Foelsing in Frankfurt in den Handel gebrachte Weinconservierungsmittel „Sterilisol“ aus Formaldehyd und Kochsalz; diese Verwendung ist unzulässig. Der Nachweis von Formaldehyd wird besprochen.

Weinschönen. Nach K. Windisch und Th. Roettgen (Z. Unters. 1904, 279) erhöht das Schönen mit Casein den Aschengehalt etwas, ist auf den Gerbstoffgehalt aber fast ohne Einfluss. Der Stickstoffgehalt wird nicht erhöht. Die Milchschönung erhöht den Aschengehalt und vermindert den Gerbstoffgehalt; der Stickstoffgehalt wird nicht erhöht. Thierkohle vermindert den Gerbstoffgehalt bei Weisswein bedeutend, bei Rothwein merkwürdigerweise weniger stark; auf den Stickstoffgehalt ist die Thierkohle ohne Einfluss. Holzkohle erhöht ein wenig den Aschengehalt und vermindert schwach den Gerbstoffgehalt, und zwar bei Weissweinen ebenfalls stärker als bei Rothweinen; den Stickstoffgehalt verändert die Holzkohle nicht.

Schwefligsäure im Wein. Nach W. Kerp (Arb. Gesundh. 21, 141, 180 u. 372) enthalten die meisten Weine nicht mehr als 50 mg im Liter, doch kommen auch bedeutend grössere Concentrationen vor. Sie bleibt nur zum kleinsten Theil unverändert im Wein erhalten; ein Theil wird zu Sulfat oxydirt, ein anderer in eine Verbindung übergeführt, die gegen Luftsauerstoff und Jod beständig ist, aus der jedoch durch Säuren oder Alkalien die schweflige Säure wieder abgeschieden werden kann. Diese Verbindung ist die acetaldehydschweflige Säure. Zum Nachweis des Acetaldehyds in Weinen wurde die Bildung von acetaldehydschwefligsaurem Natrium und dessen Ueberführung in Phenylazoformacyl mittels alkalischer Diazobenzollösung benutzt. Die acetaldehydschweflige Säure ist schon bei Zimmertemperatur in freien Aldehyd und freie schweflige Säure gespalten; nur der letztere Antheil kann jodometrisch bestimmt werden.

Lecithin im Weine besprechen Ortlieb und Weirich (Chemzg. 1904, 153); A. Rosenstiehl (das. S. 663) widerspricht.

Weinstatistik für Deutschland, Commissionsbericht mit zahlreichen Analysen (Z. anal. 1904, 725). — **Wein- und Moststatistik**, gesammelt im K. Gesundheitsamt (Arb. Gesundh. 22, 1 u. 110).

Deutschlands Weinmost-Ernte, 1878 bis 1904.

Jahr	Wein, Erntefläche	Weinmost, Gesamtertrag	Werth des Mostes	Durchschnittlicher Hektarertrag		Durchschnittlicher Werth des Hektoliter Weinmosts
	ha	hl	Millionen Mk.	hl	Mk.	Mk.
1878	118 964	3 061 201	.	25,7	.	.
1879	119 197	986 171	.	8,3	.	.
1880	115 640	523 560	.	4,5	.	.
1881	118 609	2 673 515	.	22,5	.	.
1882	118 675	1 884 247	.	15,9	.	.
1883	120 037	3 195 967	.	26,6	.	.
1884	119 974	3 358 017	.	28,0	.	.
1885	120 485	3 727 366	.	30,9	.	.
1886	120 301	1 503 072	.	12,5	.	.
1887	120 210	2 392 042	.	19,9	.	.
1888	120 588	2 859 998	.	23,7	.	.
1889	120 935	2 021 569	.	16,7	.	.
1890	120 300	2 974 593	.	24,7	.	.
1891	119 294	748 462	.	6,3	.	.
1892	118 292	1 673 626	.	14,1	.	.
1893	115 766	3 820 352	132,1	33,0	1141	34,6
1894	116 548	2 824 422	67,1	24,2	575	23,7
1895	116 137	2 011 637	91,5	17,3	788	45,5
1896	116 405	5 050 874	109,6	43,4	941	21,7
1897	117 042	2 775 643	84,5	23,7	722	30,4
1898	117 279	1 406 818	51,3	12,0	438	36,5
1902	119 922	2 475 699	80,2	20,6	669	32,4
1903	119 649	3 785 697	104,4	31,6	872	27,6
1904	119 873	4 244 408	142,9	35,4	1192	33,7

Das Zuckern der Traubenweine vor der Gährung in Frankreich von 1885 bis 1903.

Erntejahr	Grösse der Ernte	Zuckermengen, die zum Zuckern der Weine angewendet wurden		Die dem verwendeten Zucker entsprechenden Weinmengen		
		erste Kelterung	zweite Kelterung	erste Kelterung	zweite Kelterung	Gesammt
	hl	hk	hk	hl	hl	hl
1885	28 536 151	25 395	53 944	421 647	365 053	786 700
1886	25 063 345	70 952	207 614	973 086	1 359 525	2 332 611
1887	24 333 284	76 565	297 901	1 001 938	1 885 175	2 887 113
1888	30 102 151	124 092	263 540	1 804 887	1 828 065	3 632 952
1889	23 223 572	43 833	159 438	684 604	1 103 763	1 788 367
1890	27 416 327	66 603	263 884	962 374	1 886 040	2 848 414
1891	30 139 555	82 764	256 731	1 224 508	1 774 047	2 998 555
1892	29 082 134	57 851	228 543	921 760	1 773 946	2 695 706
1893	50 069 770	37 622	147 002	618 446	1 049 056	1 667 502
1894	39 052 809	66 293	132 823	994 149	942 548	1 936 697
1895	26 687 575	68 104	185 855	1 113 355	1 370 331	2 483 686
1896	44 656 153	128 949	185 353	2 344 128	1 339 773	3 683 901
1897	32 350 722	82 406	133 117	1 481 109	926 323	2 407 432
1898	32 282 359	122 179	242 652	2 057 638	1 751 871	3 809 509
1899	47 907 680	123 837	266 936	2 458 945	1 873 988	4 332 933
1900	67 352 661	54 405	114 017	1 431 552	841 463	2 273 015
1901	57 963 514	6 788	35 830	225 728	264 803	490 531
1902	39 883 783	38 869	64 890	730 092	564 226	1 294 318
1903	35 402 336	95 994	89 975	2 849 163	854 650	3 703 813

Bierbrauerei.

Gerste und Malz. Den Einfluss der Düngung auf die Qualität der Braugerste bespricht E. Wein (Z. Brauw. 1904, 408).

Verschiedene Gerstenbonitierungssysteme vergleichen C. Bleisch und F. Wagner (Z. Brauw. 1904, 153).

Die Vertheilung des Stickstoffes in der Gerste untersuchte E. Jalowetz (Z. Bierbr. 1904, 259 u. 568). Der procentische Stickstoffgehalt in den Körnern der Aehrenhälften rechts und links ist gleich; der procentische Stickstoffgehalt in der Substanz der Körner der oberen Aehrenhälfte ist grösser als in der unteren Hälfte; die absolute Stickstoffmenge in den kleinen sowie in den grossen Körnern ist gleich. Das Product aus Körnergewicht und procentischem Stickstoffgehalt in allen Abschnitten einer Aehre der Hannagerste ist constant.

Der Stickstoffgehalt in Gerste und Malz verdient nach Prior (Z. Bierbr. 1904, Sonderabdr.) Beachtung.

Mehlige und speckige Gerste. Nach A. Herrlinger und G. Luff (Z. Brauw. 1904, 557) wird der speckige bez. mehlige Zustand einer Gerste bewirkt durch die vorhandene bez. fehlende Einlagerung

peptonisirter Eiweisskörper in den Mehlkörper. Mit der Speckigkeit ist eine Verzögerung der Wasseraufnahme in der Weiche verbunden, die bei sehr speckiger Gerste eine Verlängerung der Weiche von fast 24 Stunden erforderlich machen kann. Der Mehlkörperzustand ändert sich schon in der Weiche, nähert sich dem speckigen immer mehr und ist im Stadium des Spitzhaufens ganz in denselben übergegangen. Die alsdann beginnende Auflösung führt wieder zur Mehligkeit, um so leichter, je stickstoffärmer die Gerste ist. Ungelöste Theile werden durch nachfolgendes Darren in der Regel glasig. Man kann daraus den Schluss ziehen, dass die Speckigkeit der Gerste die gleichen Ursachen hat wie die Glasigkeit des Malzes. — Nach 24stündiger Weiche und nachfolgendes Trocknen wird speckige Gerste um so leichter mehlig, je stickstoffärmer sie ist; ausserdem ist auf diesen Process die Temperatur des Weichwassers und die Art des Trocknens von Einfluss, indem wärmeres Weichwasser und Trocknung bei höherer Temperatur zu neuerlicher Peptonisirung und damit zur Speckigkeit führt. Um daher bei der Prüfung der Gerste auf bleibende und vorübergehende Speckigkeit vergleichbare Zahlen zu erhalten, muss man, 24stündige Weiche vorausgesetzt, immer gleiche Temperatur des Weichwassers und gleiche Trocknung einhalten; für erstere empfiehlt sich 15 bis 20°, für letztere rasches Trocknen bei 100° im Trockenschrank von Ulsch.

Physiologische Studien über Gerste von H. T. Brown im Transactions of the Guinness Research Laboratory (Z. Bierbr. 1904, 367 u. 518).

Analysen von Gersten der Ernte 1904 von Stockmeier und H. Wolfs (B. Brauer. 1904, 352). — Gerstenanalysen der wissenschaftlichen Station für Brauereien in München (Z. Brauw. 1904, 697); der Gehalt an Protenoide überstieg durchweg 10 Proc. — Die diesjährigen Gersten bespricht C. Bleisch (Z. Brauw. 1904, 841).

Die heurigen Gersten und deren Verarbeitung bespricht Prior (Z. Bierbr. 1904, Dec.).

Amerikanische Gersten untersuchte R. Wahl (Amer. Brew. 1. Apr. 1904, Sonderabdr.): siehe Tabelle S. 323.

Gerstenwaschmaschine mit in einem Waschbottich sich drehender, mit Förderschnecke versehener Siebtrommel von W. Gerdes (D. R. P. Nr. 152 431).

Grünmalzwender mit pendelnd aufgehängten, ungleich langen Schaufeln von E. Gabsch (D. R. P. Nr. 155 803). Um den ungleich langen, pendelnd aufgehängten Schaufeln eine verschieden grosse Winkelgeschwindigkeit zu geben, erfolgt der Antrieb der Wendeschaufelwelle durch ein Ellipsenräderpaar. Auf diese Weise kommt beim gewendeten Malzgut der Unterstich der langen Schaufeln genau auf den von den kurzen Schaufeln geworfenen Oberstich zu liegen.

Bei der Keim- und Darrtrommel für Malz u. dgl. von F. H. C. May (D. R. P. Nr. 156 085) ist der Trommelmantel zusammen-

Bezeichnung	Feuchtigkeit Proc.	Extract in Proc. der Trockensubstanz	Eiweiskörper in Proc. der Trockensubstanz	Keimfähigkeit Proc. (5 Tage)	Rohfaser auf Trockensubstanz Proc.	Gewicht der Hülse auf Trockensubstanz Proc.	Beschaffenheit des Mehlkörpers			Kilogramm auf 1 hl	Tausendkörnergewicht (Gramm)
							Glasig Proc.	Halbglasig Proc.	Mehlig Proc.		
N. Y. Staat											
Genesee County .	10,70	74,47	12,88	99	4,87	10,23	36	54	10	65,13	32,37
N. Y. Staat											
Monroe County .	13,30	75,03	12,34	98	5,42	10,69	36	60	4	65,13	31,80
N. Y. Staat											
Orleans County .	13,45	75,16	12,48	97	5,83	10,12	28	68	4	67,09	31,80
N. Y. Staat											
Erie County . .	10,40	75,05	12,16	98	5,02	10,68	32	58	10	65,47	29,89
Minnesota, Prima .	15,35	72,04	13,45	90	6,27	11,97	16	64	20	58,04	28,51
„ Southern	13,70	69,73	14,76	93	5,21	12,25	16	74	10	61,58	29,11
„ Middle .	10,95	72,50	15,16	90	5,57	11,90	22	72	6	63,20	32,23
„ Nr. 2 .	10,50	70,00	13,59	90	5,30	12,28	24	64	12	60,30	30,64
Jowa —	14,80	72,54	12,69	90	5,91	13,18	6	66	28	60,30	27,89
Wisconsin Ex. . .	14,30	73,70	10,33	94	5,04	11,62	16	80	4	64,16	30,07
„ Nr. 1 .	13,90	72,68	10,60	92	4,72	12,35	24	68	8	N. E.	32,02
Canada,											
Standard Nr. 2 .	9,50	74,29	11,14	98	5,13	11,49	14	74	12	61,92	31,48
Canada,											
Standard Nr. 3 .	9,40	72,66	12,14	96	5,18	11,52	16	70	14	61,27	32,80
Ohio Winter . . .	13,95	76,21	11,85	100	5,51	11,66	8	82	10	66,89	37,02
Dakota	13,45	70,13	13,93	91	5,40	12,60	16	72	12	60,30	30,32
Dakota, Extra . .	14,85	68,33	13,64	82	5,41	13,90	14	80	6	60,30	30,22
Montana, Chevalier .	8,30	78,24	9,23	100	5,02	8,90	—	66	34	70,95	41,51
Wisconsin, Hanna .	13,25	71,08	12,58	93	4,61	9,38	2	68	30	61,92	39,33
Oregon	11,10	73,27	10,21	99	5,10	11,99	30	68	2	58,68	41,54
California, Ex.Stock-											
ton San Joaquin											
Valley	8,15	75,66	8,96	99	5,84	14,10	20	78	2	62,54	40,35
California Choice											
Alameda County .	8,45	75,90	9,10	99	5,83	12,21	24	72	4	65,13	46,97
Utah (bewässert) .	9,95	71,54	11,48	96	5,68	10,82	6	92	2	60,30	43,43
Washington . . .	11,50	72,94	11,33	90	5,79	12,49	28	64	8	58,68	46,97

ziehbar und ausdehnbar, so dass der Trommelinhalt dem wechselnden Rauminhalt des Malzes entsprechend verändert und die Trommel in dem gewünschten Maasse gefüllt erhalten werden kann.

Die Antriebsvorrichtung von Weinig & Sohn (D. R. P. Nr. 153 725) ist für Malzwender mit rotirenden Schaufeln bestimmt, bei welchen die senkrecht zur Schaufelwelle liegende Antriebswelle mit einem zum Theil ins Mauerwerk eingebauten, geeigneten Vorgelege im Eingriff steht.

Trommel zum Mälzen, Schwelken und Darren von Malz mit durchlochter Trommelwandung und einem mittleren durch-

lochten und feststehenden Lüftungsrohr. Nach Holst & Fleischer (D. R. P. Nr. 153 190) kann der obere Theil des auf seinem ganzen Umfange durchlochten und während des Mälzens die Luft nach allen Seiten hin durchlassenden mittleren Luftzuführungsrohres während des Schwelkens oder Darrens durch abnehmbare Deckplatten oder verstellbare Jalousieklappen o. dgl. verschlossen werden, welche innerhalb des Luftzuführungsrohres angeordnet sind und daher mit dem Malz nicht in Berührung kommen.

Von Malztrommeln angetriebene Controluhr von E. Cluss (D. R. P. Nr. 153 834).

Malzwender mit Kettenantrieb. Nach F. Hochmuth (D. R. P. Nr. 153 473) bewirkt die von einer Kette angetriebene Vorlegewelle die Drehung der Wenderwelle mittels einer Innenverzahnung.

Vorrichtung zum Wenden von Malz auf pneumatischen Tennen der Maschinenbau-Actiengesellschaft Golzern-Grimma (D. R. P. Nr. 153 142).

Wender für Malz, Getreide u. dgl., welcher vor der Umsteuerung seiner Bewegungsrichtung an der Endstelle des Raumes eine Umdrehung auf der Stelle ausführt, von G. Bernhard (D. R. P. Nr. 155 386). — Malzwender von B. Fischer (D. R. P. Nr. 150 903).

Herstellung von Malz im ununterbrochenen Vacuum. Nach H. Wettig (D. R. P. Nr. 154 997) wird das in das Vacuum eingebrachte Malz gleich von Anfang an Temperaturen ausgesetzt, die bei der Erzeugung hellen Malzes etwas unterhalb der Grenze der Isomaltosebildung (67°), bei der Herstellung dunklen Malzes aber auf dieser Grenze liegen, derart, dass unterhalb bez. auf dieser Grenztemperatur die allmählich ansteigende Curve der Temperatursteigerungen eine Zeit lang wagrecht geradlinig verläuft und dass erst danach die weitere Wärmesteigerung bis zur gewünschten Abdarrtemperatur vorgenommen wird, zum Zwecke, den Darrvorgang nach Möglichkeit zu beschleunigen.

Malzdarre zur Ausnutzung der bereits verwendeten Trockenluft. Nach K. Winter (D. R. P. Nr. 155 385) ist die Darranlage so eingerichtet, dass, sobald das Malz auf der obersten Horde während der ersten Periode des Darrvorganges grifftrocken geworden ist, die von dieser Horde durch den Abzugsschlauch entweichende Luft durch Umschaltung in den Vorderraum geleitet wird.

Vorrichtung zur Luftzuführung beim Darren von Malz. Nach A. Grimm (D. R. P. Nr. 152 292) wird die Frischluft stets demjenigen Theil der Oberfläche des auf der Darre lagernden Gutes zugeführt, welcher während der Thätigkeit des Malzwenders neu gebildet wird und hinter diesem zurückbleibt, einer Stelle also, wo noch Körner gelagert sind, welche sich vorher im Innern des Gutes befanden. Zu diesem Zwecke sind an dem Malzwender, und zwar vor und hinter ihm, über die ganze Breite der Darre verlaufende Rohr befestigt, die so gelocht sind, dass die ausströmende Frischluft die Oberfläche des Darrgutes bestreicht.

Bei dem Schaufelmalzwender von A. Grimm (D. R. P. Nr. 152 366) erfolgt die Luftzuführung durch die hohle Welle und die hohlen Arme oder durch besondere, an der Welle und den Armen entlang angeordnete Rohre in der Weise, dass jeweilig die durch die Schaufeln soeben blossgelegte Oberflächenschicht des Darrgutes von der Luft bestrichen wird, da gerade hier diese am vortheilhaftesten zu wirken vermag. Erreicht wird diese Wirkung dadurch, dass die Luft gerade unterhalb der Schaufeln bez. hinter ihnen ausströmt.

Vorrichtung zum Bereiten von Malz in einer drehbaren, an den Böden geschlossenen, von einem Mantel umgebenen Siebtrommel. Nach Reypens da Schutter (D. R. P. Nr. 152 365) wird das Malz in einer drehbaren, an den Böden geschlossenen und von einem Mantel umgebenen Siebtrommel bereitet, welche aussen mit Leisten versehen ist, die sich über ihre ganze Länge erstrecken. Die Trommel erhält den je nach der Stufe der Malzbereitung erforderlichen feuchten, nebeligen, trockenen oder heissen Luftstrom durch einen unmittelbar an das Trommelgehäuse angeschlossenen Ventilator zugeführt, dessen Flügel sich über die ganze Länge der Trommel erstrecken.

Die Keim-, Trocken- und Darrtrommel von Krüger & Cp. (D. R. P. Nr. 152 626) besitzt zwei oder mehrere durch radiale oder der Achse parallel laufende Längswände gebildete, gleich grosse Abtheilungen, von denen jede nochmals durch Scheidewände in zwei, durch verschliessbare Oeffnungen miteinander in Verbindung stehende, ungleich grosse Kammern derart getheilt ist, dass bei der Drehung der Trommel der Inhalt der Kammer einer jeden Abtheilung durch die Verbindungsöffnung in die andere Kammer derselben Abtheilung fallen kann.

Malzdarre zur Erzeugung von hellem und dunklem Malz. Um nach L. Bolland (D. R. P. Nr. 151 295) auf derselben Malzdarre sowohl helles als auch dunkles Malz zu erzeugen, wird die Einwirkung der Hitze auf das Malz durch den grösseren oder geringeren Abstand der Heizkörper von der Horde geregelt. Zu diesem Zweck sind zwei oder mehrere übereinander liegende, voneinander getrennte Heizkammern *b* (Fig. 32) angeordnet, in denen Luft durch in ihnen befindliche, von den Feuergasen in einstellbarer Reihenfolge durchzogene Heizkörper *c* erhitzt wird. Jede der Heizkammern ist nun durch besondere Rohre oder Kanäle *g* mit dem unmittelbar unter der Horde liegenden Mischraum derart verbunden, dass die Zuführungsrohre jeder Kammer in bestimmter, unter sich gleicher, von denen der anderen Kammer aber verschiedener Entfernung von der Horde ausmünden.

Fig. 32.

Heizvorrichtung für Malzdarren. Nach R. Meissner (D. R. P. Nr. 147 529) sind in das Heizrohrsystem der Malzdarre ein oder mehrere zwangsläufig miteinander verbundene Regulirvorrichtungen eingeschaltet, vermittels deren die Luft zu dem Rohrsystem und die Heizgase durch das Heizrohrsystem derart geleitet werden können, dass unter der Unterhorde nach Belieben mässige, nicht strahlende Wärme, hohe, strahlende Wärme und schliesslich ganz schwache Beheizung oder Abkühlung der Darre erzeugt wird.

Um bei Vorrichtungen zum Mälzen, Trocknen, Darren und Rösten von Getreide, bei denen der Getreidebehälter innen geheizt und gekühlt wird, ein Niederschlagen von Wasser auf dem den Temperaturänderungen langsamer folgenden Cylindermantel zu vermeiden, sind nach Brauerei Gross-Crostitz (D. R. P. Nr. 154 996) Kühl- und Heizrohre auch um den Keimbehälter gelegt und ist ausserdem das Ganze von Isolirmauerwerk und Isolirmasse umschlossen.

Herstellung eines diastasereichen Productes aus Grünmalz unter Vermeidung der Auflösung der bitterschmeckenden Stoffe der Keime und Hülsen des Malzes nach Deutsche Diamalt-Gesellschaft m. b. H. (D. R. P. Nr. 151 255). Das zerkleinerte Grünmalz wird auf einem Rüttelsieb o. dgl. mit kaltem Wasser in der Weise behandelt, dass im Wesentlichen nur die Keime und Hülsen des Malzes auf dem Sieb zurückbleiben. Sodann wird die durch das Sieb gegangene, den Korninhalt des Grünmalzes enthaltende Flüssigkeit im luftverdünnten Raum unter gleichzeitiger Verdampfung des Wassers verzuckert.

Die thermopneumatische Mälzerei nach Tilden empfiehlt W. Schwachhöfer (Z. Brauw. 1904, 825). Der Mälzungsprocess in der Trommel dauert 11 Tage, und zwar 8 Tage für die Keimung, 1 Tag für das Schwelken, 2 Tage für das Darren. Der Kraftverbrauch stellt sich für die Rotation der Trommel mit 7900 k Belastung auf 1 Pf., für den Ventilator bei einer Leistung von 1,5 cbm Luft die Secunde auf 2,8 Pf. Das Verfahren zeichnet sich durch geringe Lüftung und den entsprechenden hohen Kohlensäuregehalt im Haufen aus.

Das Spritzen auf der Tenne bespricht S. W. (Z. Brauw. 1904, 296). Für die bayerische Mälzerei hat sich erfahrungsgemäss jene Arbeitsweise als die vortheilhafteste erwiesen, welche zuerst die Entwicklung eines langen Blattkeimes und dann diejenige eines kräftigen Wurzelgewächses anstrebt. Die Grundbedingung ist eine entsprechende Weiche. Das Spritzen verfolgt hauptsächlich den Zweck, den Wurzelkeim auch noch im Althaufen lebensfähig und kräftig zu erhalten, dass man den Haufen genügend greifen lassen kann.

Das Weichen des Getreides geschieht nach V. Lapp (D. R. P. Nr. 146 359) unter wiederholt wechselndem Ablassen des Weichwassers, Durchlüften des Getreides und Zuführen frischen Wassers. Das Getreide wird beim Einweichen zwischen jedem Wasserwechsel ungefähr eine Stunde lang der Einwirkung von sauerstoffreicher, stickstoffarmer, flüssiger Luft ausgesetzt, wobei die Zufuhr und die Abführung

der expandirten flüssigen Luft so bemessen wird, dass das Getreide auch während der folgenden Weichzeit unter Druck verbleibt.

Die Rieselweiche ist nach O. Kleinknecht (Allg. Brauer-Hopfzg. 1904, 74) nur dann zweckmässig, wenn sie dem Rieselwasser und der Kohlensäure völlig freien und leichten Abfluss gestattet. Der Eintritt der Luft muss thunlichst ungehindert sein.

Kohlensäure in der Mälzerei. Nach C. Bleisch (Z. Brauw. 1904, 17) steigt der Kohlensäuregehalt der Luft in der Weiche bald nach Ablassen des Wassers bis auf 12,7 Proc. In der Trommel von Galland stieg der Kohlensäuregehalt bei Stillstand der Lüftung in 30 Minuten auf 4,5 Proc. Die Kohlensäure ist kein Gift in der Mälzerei, die Lüftung hat wesentlich die Aufgabe der Kühlung.

Die Ursache des Wachstums der Gerste sieht A. Nilson (Z. Bierbr. 18 u. 97) in der Thätigkeit verschiedener Bakterien.

Kurzes Gewächs für liches Malz empfiehlt Jalowetz (B. Brauer. 1904, 33). — Nach E. Prior (Z. Bierbr. 1904, 1) bedeutet die Bereitung von Malz mit kurzem Blattkeim nichts anderes, als die Vermeidung von überlösten Malzen und die Herstellung von Malzen mit genügendem, der Natur der Gerste und den jeweiligen Verhältnissen entsprechendem Lösungsgrad.

Die Verarbeitung der diesjährigen Gersten bespricht E. Prior (Z. Bierbr. 1904, 593 u. 607); dieselben haben dieses Jahr einen hohen Stickstoffgehalt. Prior hält es für verfehlt, auf kurzes Blattkeimgewächs schablonenmässig hinarbeiten, wie er es überhaupt für irrig hält, Malz von bestimmter Blattkeimlänge erzeugen zu wollen. Aufgabe des Mälzers ist es, ein wohldurchlöstes Malz zu bereiten und mangelhaft gelöste, ebenso auch überlöste Malze zu vermeiden.

Umwandlungen der Eiweissverbindungen beim Mälzen und Brauen. Nach F. Weis (Z. Brauw. 1904, 385) bestehen von den Stickstoffverbindungen des Malzes die von ursprünglicher Eiweisssubstanz herrührenden 9,80 Proc. aus:

1,96 Proc.	nichtproteinartigen Verbindungen (Amiden, Hexonbasen u. s. w.),	
1,50	„ coagulirbarer	} Eiweisssubstanz, theils in Wasser (Malzalbumin und Albumosen), theils in Salzlösungen (Malzglobulin) löslich,
1,29	„ nichtcoagulirbarer	
1,25	„ in Alkohol löslicher Eiweisssubstanz (Malzglutin, Bynin),	
3,80	„ in Wasser, Salzlösungen und in Alkohol unlöslicher Eiweisssubstanz,	
9,80 Proc. im Ganzen.		

Dass diese Verbindungen zudem von den entsprechenden der Gerste ganz verschieden sind, geht aus der Verschiedenheit sowohl an Stickstoffgehalt als auch z. B. hinsichtlich der Coagulationstemperatur u. dgl. hervor:

Gerstealbumin, enthaltend 16,62 Proc. Stickstoff, coagulirt bei 52°;

Malzalbumin, enthaltend 16,71 Proc. Stickstoff, coagulirt erst bei 58 bis 70° und selbst dann nur unvollständig.

Gersteglobulin, dessen Stickstoffgehalt 18,10 Proc. beträgt, coagulirt nicht unter 90° und über dieser Temperatur nur unvollständig;

Malzglobulin, mit 15,68 Proc. Stickstoff, erregt Trübung bei 65°, coagulirt theilweise bei 84°, aber noch bei 100° unvollständig.

Gersteglutin hat 17,21 Proc. Stickstoff
 Malzglutin hat 16,26 Proc. Stickstoff

Beide werden durch die proteolyt. Enzyme in verschiedenem Maasse beeinflusst.

Versuche zeigen, dass die proteolytischen Enzyme während des Maischens wirksam sind, und dass dieselben, sowohl quantitativ als qualitativ, einen entscheidenden Einfluss auf den Stickstoffgehalt der Würze ausüben können, je nach Maassgabe der Art und Weise, wie das Maischen geführt wird. — Die erste Phase der Proteolyse (der Abbau zu Albumosen) erfolgt bereits bei verhältnissmässig niedrigen Temperaturen (4°, 20°), mit einem ausgesprochenen Optimum bei 51°, wo die Wirkung fast doppelt so kräftig ist wie bei 35° und bei 60°. Das Minimum liegt unter 4°, das Maximum bei oder unter 70°. Die tiefergehende Spaltung (Umwandlung von Albumosen in Producte, welche durch Gerbsäure nicht gefällt werden) erfolgt bedeutend langsamer als die Albumosenbildung. Dieselbe hat ihr Optimum zwischen 45° und 50° (wahrscheinlich bei 47° bis 48°). Bei 35° ist die Wirkung nur wenig schwächer als bei 47°; aber bei 60° ist sie viel schwächer und hört bei 70° ganz auf. Bei 5° ist nach zwei Stunden keine, bei 15° nur eine ganz schwache Wirkung zu verspüren. Maischversuche ergaben:

Temperatur 50° 100 g Substanz	Gesamt- Stickstoff	Stickstoff zugegen als			
		lösliches Albumin	Albu- mosen	Peptone	Krystall- Verb. Amide
Malz allein	mg	mg	mg	mg	mg
Nach 1stünd. Maischen . .	585	116,5	94,5	51,5	322,5
" 2 " " . .	650	110,5	109,5	47,5	382,5
" 4 " " . .	702	128	—	—	425
Malz + 10 Proc. Weizenmehl					
Nach 1stünd. Maischen . .	—	—	87	75,5	292,5
" 2 " " . .	665	135	135	50	345
" 4 " " . .	710	136	119,5	—	—
Malz + 20 Proc. Weizenmehl					
Nach 1stünd. Maischen . .	620	180	135	40	265
" 2 " " . .	640	150	125	53,5	311,5
" 4 " " . .	703	151	154	53	345
Malz allein					
Nach 1stünd. Maischen . .	608	114	102	46	346
" 2 " " . .	674	105	104	62,5	402,5
" 4 " " . .	695	121	89	57,5	427,5
Malz + 10 Proc. Maismehl					
Nach 1stünd. Maischen . .	560	98	93	50	319
" 2 " " . .	605	101	87	55	362
" 4 " " . .	635	120	69	59	387
Malz + 20 Proc. Maismehl					
Nach 1stünd. Maischen . .	495	80	87	46,5	281,5
" 2 " " . .	553	109	77	44,5	322,5
" 4 " " . .	560	88,5	76,5	51	344

Diese Versuche mit Zusatz von Weizenmehl zeigen eine erhebliche Zunahme sowohl von löslichem Albumin (welches beim Kochen im Hopfenkessel wohl theilweise wieder sich ausscheiden bez. bei längerem Maischen in Albumosen umgewandelt werden würde) als auch von Albumosen, bei gleichzeitiger Abnahme des Amidstickstoffes. Hingegen bleibt der Gesamtstickstoff ganz der gleiche wie beim Maischen von Malz allein. Die Versuche mit Zugabe von Maismehl haben dagegen ungefähr ein entgegengesetztes Resultat ergeben: eine Abnahme sowohl von Gesamtstickstoff als von löslichem Albumin und Albumosen, während procentweise die Menge des Amidstickstoffes grösser ist als bei den mit Malz allein gemachten Versuchen.

Gehalt des Malzes an löslichem und coagulirbarem Stickstoff. Untersuchungen von K. Dinklage (Z. Brauw. 1904, 249) ergaben nach der Farbe des Malzes zusammengestellt:

	Procente der Malz-trockensubstanz			Coagulirbarer löslicher Stickstoff			Farbe n/10-Jodlösung nach der Laboratoriumswürze	Wasser
	Gesamtstickstoff	Löslicher Stickstoff	Löslicher Stickstoff in Proc. des Gesamtstickstoffes	in Proc. der Malz-trockensubstanz	in Proc. des Gesamtstickstoffes	in Proc. des löslichen Stickstoffes		
1	1,497	0,502	33,53	0,134	8,95	26,69	0,15	4,50
2	1,714	0,543	31,68	0,133	7,76	24,49	0,15	7,42
3	1,666	0,515	30,91	0,131	7,86	25,44	0,15	8,12
4	1,710	0,484	28,30	0,116	6,78	23,97	0,15	7,21
5	1,525	0,533	34,95	0,124	8,13	23,26	0,2	3,25
6	1,599	0,487	30,46	0,122	7,63	25,05	0,2	6,45
7	2,270	0,687	30,26	0,165	7,27	24,02	0,25	7,19
8	1,409	0,443	31,44	0,094	6,67	21,22	0,3	3,14
9	1,776	0,422	23,76	0,087	4,90	20,62	0,55	4,53
10	1,949	0,547	28,07	0,117	6,00	21,39	0,6	3,84
11	1,754	0,406	23,15	0,090	5,13	22,17	0,6	3,93
12	1,835	0,457	24,90	0,092	5,01	20,13	0,7	3,87
13	1,553	0,452	29,11	0,091	5,86	20,13	0,7	2,20
14	1,773	0,428	24,14	0,085	4,79	19,86	0,8	3,68
15	1,716	0,420	24,48	0,080	4,66	19,05	0,8	4,95
16	1,620	0,432	26,67	0,077	4,75	17,82	0,8	1,47
17	1,560	0,403	25,83	0,093	5,96	23,08	0,9	3,38
18	1,701	0,392	23,05	0,077	4,53	19,64	0,9	2,20
19	1,747	0,471	26,96	0,113	6,47	23,99	1,0	4,13
20	1,609	0,412	25,61	0,073	4,54	17,72	1,2	1,35
21	1,663	0,433	26,04	0,068	4,09	15,70	2,35	3,28

Darnach wird mit zunehmender Temperatur auf der Darre immer mehr lösliche Stickstoffsubstanz unlöslich gemacht. Dasselbe gilt von dem coagulirbaren stickstoffhaltigen Bestandtheil, bei dem jedoch das Unlöslichwerden in höherem Maasse vor sich geht. Das ist ersichtlich

aus den in Proc. des löslichen Stickstoffes ausgedrückten Werthen für den coagulirbaren löslichen Stickstoff, die für sich wieder abnehmen, während dieselben bei gleich schneller Abnahme wie der lösliche Stickstoff in Bezug auf diesen durch die ganze Reihe ein annähernd gleiches Procentverhältniss zeigen müssten. — Nach den bisherigen Ergebnissen kann man nunmehr den Satz aufstellen, dass bei einem normalen Gesamt-Eiweissgehalte von 9 bis 11 Proc. der Malztrockensubstanz aufweisen werden:

In Procent der Malztrockensubstanz		
	Löslichen Stickstoff	Coagulirb. lösl. Stickstoff
Helle bis goldfarbene Malze . . .	0,48 bis 0,54	0,11 bis 0,13
Dunkle Malze {	0,39 „ 0,48	0,08 „ 0,11
Sehr dunkle Malze {		0,07 „ 0,08

Wo das nicht eintrifft, kann man mit einiger Wahrscheinlichkeit auf einen dem betreffenden Malztypus nicht entsprechenden Darrverlauf oder auf eine abnorme Zusammensetzung des Malzes bez. der Gerste schliessen.

Eiweissarme Gersten geben nach R. Wahl (Amer. Brew. v. 1. Apr. 1904) kälteempfindliche Biere. In Amerika werden die Biere sehr kalt getrunken. Je kürzer das Malz gewachsen ist und je höher über 45° das Einmaischen geschah, desto schlechter ist die Maische peptonisirt, desto kälteempfindlicher wird das fertige Bier ausfallen. So allgemein ist diese Erkenntniss in Amerika, dass es keinem geschulten Brauer einfallen würde, aus kurz gewachsenem Malz oder unter Verwendung einer Einmaischtemperatur über 62° ein haltbares Flaschenbier herstellen zu wollen, das nicht kälteempfindlich sein darf. Weniger allgemein bekannt ist es, dass Biere aus eiweissarmen Gersten leichter zu Glutintrübung neigen als Biere aus eiweissreichen Gersten. Jedoch ist es auch in dieser Beziehung Erfahrungssatz, dass zweireihige Gersten sich nicht zur Herstellung von Flaschenbieren eignen.

Eiweissreiches und eiweissarmes Gerstenmalz. R. Wahl (Amer. Brew. 1. Mai 1904, Sonderabdr.) untersuchte zwei Malze von zweireihiger Gerste aus Montana und sechsreihiger Gerste aus Minnesota:

	Montana	Minnesota
Eiweissgehalt der Gerste	9,23 Proc.	15,16 Proc.
Feuchtigkeitsgehalt des Malzes	5,20 „	6,70 „
Extractausbeute	77,60 „	69,02 „
Berechnet auf Malztrockensubstanz:		
Extractausbeute	81,87 „	74,00 „
Eiweissgehalt	9,33 „	13,95 „
Eiweissmenge während des Maischens in Lösung gegangen	4,55 „	6,67 „
Eiweissmenge während des Maischens in Lösung gegangen und nach dem Kochen in Lösung geblieben	4,47 „	6,49 „
Eiweissmenge während des Kochens ausgeschieden	0,08 „	0,18 „
Diastatische Kraft	unter mittel	gut
Verzuckerung in Minuten nach Erreichung der Abmaischtemperatur	10 Minuten	5 Minuten

Eiweissarme Gerste veranlasst nach R. Wahl (Amer. Brew. Rev. 1. Juni 1904) mangelnde Schaumbeständigkeit und Vollmundigkeit. Versuche ergaben, dass bei dem Minnesota-Malz 1. die Maische rascher verzuckerte; 2. die Würze feueriger ablief; 3. beim Kochen der Bruch sich früher einstellte; 4. der Bruch grossflockiger war; 5. beim Absetzen im Schauglase bei 5° die Würze über dem Trub klar war, die Montana-Malzwürze einen Schleier zeigte; 6. auf 1° abgekühlt und bei dieser Temperatur gelagert das Minnesota-Malzbier in etwa 4 Wochen ohne Schöne und Filter vollständig blank war, die Eiweissausscheidung hatte sich zusammengeballt und abgesetzt, und die Hefe mit zu Boden genommen; 7. das Montana-Malzbier zeigte nach sechswöchentlichem Lagern bei 1° immer noch einen leichten Eiweiss Schleier; 8. das Minnesota-Malzbier enthält nach der Gährung bedeutend grössere Mengen von Eiweissstoffen (Albumose, Peptone und Amide) als das Montana-Malzbier, ebenfalls grössere Mengen von Protein (Albumin). Letztere scheiden sich jedoch beim Lagern bei niedriger Temperatur bedeutend leichter aus, ballen sich leichter zusammen und setzen sich leichter ab als die im Montana-Malzbier enthaltenen; daher erklärt sich die grössere Kälteempfindlichkeit des letzteren.

Würzen:

	Montana- Gerstenmalz	Minnesota- Gerstenmalz
Extractprocent	13,98	13,88
Rohmaltose	10,13	10,72
Zucker : Nichtzucker —	100 : 38	100 : 29,4
Protein (Albumin)	0,01 Proc.	0,017 Proc.
Albumose	0,111	0,147
Peptone	0,179	0,333
Amide	0,52	0,723
Gesamteiweiss (N \times 6,25)	0,84	1,22
Eiweiss in Proc. des Extracts	6,06	9,97

Biere nach der Gährung:

	Montana- Gerstenmalz	Minnesota- Gerstenmalz
Specifisches Gewicht	1,0151	1,0350
Scheinbarer Extract	3,79 Proc.	3,375 Proc.
Wirklicher Extract	5,74	5,28
Rohmaltose	1,44	1,20
Flüchtige Säure	0,0036	0,0024
Nichtflüchtige Säure	0,108	0,108
Phosphorsäure	0,090	0,12
Vergährungsgrad	60,0 Proc.	62,7 Proc.
Protein (Albumin)	0,012 Proc.	0,026 Proc.
Albumose	0,091	0,112
Peptone	0,224	0,386
Amide	0,324	0,556
Gesamteiweiss	0,651	1,08

Würze wie Bier aus Minnesota-Malz enthält eine beträchtlich grössere Menge Gesamteiweiss, sowie eine grössere Menge jeder der

einzelnen Gruppen von Eiweiss. Montana-Bier ist nach der Gährung an allen Eiweissarten ärmer, von dem fertigen Product kann nicht so gute Vollmundigkeit und Schaumbeständigkeit erwartet werden wie von dem Minnesota-Bier.

Bier aus eiweissarmem und eiweissreichem Malz. Versuche von R. Wahl (Amer. Brew. Rev. 1. Aug. 1904) ergaben, dass Montana-Bier aus eiweissarmer Gerste kälteempfindlicher ist als das Minnesota-Bier. Die Analyse der Biere nach vierwöchentlicher Lagerung bei 4 bis 5° und nochmals vierwöchentlicher Lagerung bei 1° ergab:

	Bier aus Montana- Gerste (Eiweiss 9,23 Proc.)	Bier aus Minne- sota-Gerste (Eiweiss 15,16 Proc.)
Scheinbarer Extract	3,78	3,35
Wirklicher Extract	5,65	5,38
Alkohol	4,13	4,50
Rohmaltose	1,52	1,35
Flüchtige Säure	0,0072	0,0084
Nichtflüchtige Säure	0,090	0,081
Phosphorsäure	0,09	0,110
Vergährungsgrad	59,40	62,6
Protein (Albumin)	0,018	0,027
	(2,64 Proc. des Gesamteiweiss 2,78)	
Albumosen	0,109	0,137
	(15,82 " " " "	14,13)
Peptone	0,201	0,302
	(29,17 " " " "	31,13)
Amide	0,361	0,504
	(52,4 " " " "	51,96)
Gesamteiweiss	0,68	0,97
Eiweiss während der Kaltlagerung ausgeschieden	0,0024	0,0024
Berechneter Stammgehalt d. Würze	13,91	14,38
Wirklicher Stammgehalt d. Würze	13,98	13,88

Der durch das Lagern ausgeschiedene Antheil des Proteins der Albumins beträgt nur 0,0024 Proc. oder auf einen Liter 24 mg und zwar fand sich genau dieselbe Menge für Montana- und Minnesota-Bier. Die Gesamtmenge von Eiweiss im Minnesota-Bier ist 0,97 Proc. gegen 0,68 im Montana-Bier. Aus diesen Zahlen und dem Verhalten der Biere beim Kühlen auf niedrige Temperaturen ergibt sich, dass, um Kälteverträglichkeit des Bieres anzustreben, nicht auf geringen Eiweissgehalt hinzuwirken ist. In diesem Falle war das Bier mit beinahe 50 Proc. höherem Eiweissgehalt nach derselben Methode hergestellt das weniger kälteempfindliche. — Der höhere Eiweissgehalt bedingt höhere Vollmundigkeit und Schaumbeständigkeit. Was erstere Eigenschaft anbelangt, so ist der Unterschied der beiden Biere sehr gross zu Gunsten des eiweissreichen Minnesota-Productes. Beide Biere zeigten gute Schaumbeständigkeit. — Nicht allein haben wir höheres Gesamteiweiss in dem Minnesota-Bier, sondern auch bedeutend höheren Albumosegehalt, 0,137 im Minnesota-Bier gegen 0,109 im Montana-Bier. Selbst wenn Vollmundigkeit und Schaumbeständigkeit der Biere vorzugsweise auf die

Albumose zurückzuführen wäre, verdiente das Minnesota-Bier aus eiweissreicher Gerste den Vorzug. — Eine unscheinbar aussehende kleinkörnige Gerste von geringem Braumarktwert mit 15,16 Proc. Eiweiss liefert, nach derselben Methode gebraut, vergohren und weiter behandelt, ein Bier, das den weitgehendsten Anforderungen besser genügt, als ein Bier hergestellt aus einer prächtig aussehenden, grosskernigen Gerste von hohem Marktwert mit 9,27 Proc. Eiweiss.

Mälzen und Maischen. M. Wallerstein (Z. Bierbr., 1904, 221) fand in 100 g Trockensubstanz:

	Gerste	Forcirtes Malz			Nicht forcirtes Malz		
Gesamt-Eiweiss (N×6)	10,96 Proc.	9,83 Proc.			9,14 Proc.		
	Wässeriger Auszug	Wässeriger Auszug	Würze		Wässeriger Auszug	Würze	
			39°	70°		39°	70°
Ausbeute	Proc. 75,12	Proc. 74,52	.	Proc. 76,51	Proc. 75,02
Aussehen	schleierig	trüb	.	feuerig glänzend	schleierig
Lösl. Eiweisskörper . .	0,8484	2,4114	2,4378	2,2806	2,8536	2,9022	2,7630
Albumine . .	0,2754	0,4914	0,1446	0,2454	0,4986	0,1812	0,2514
Albumosen . .	0,1374	0,3576	0,4476	0,3318	0,3480	0,4326	0,3198
Peptone .	0,4356	0,0840	0,8606	0,2886	0,1536	0,3672	0,2790
Amide und Amidosäuren }		1,4784	1,4850	1,4148	1,8534	1,9212	1,9128

Vertheilung der diastatischen Enzyme des Grünmalzes. Während sich das Gerstenkorn aus zwei wesentlichen Theilen, dem Embryo und dem Endosperm zusammensetzt, besteht das Malzkorn nach R. v. Teichk (Chem. Ind. 1904, 270) aus drei solchen Theilen, dem Graskeim sammt Schildchen, dem Wurzelkeim und dem Endosperm sammt Hüllblättern und Spelzen. Die daraus hergestellte Diastase hatte aschenfrei folgende Zusammensetzung:

Bestandtheile	Diastase aus dem Endosperm	Diastase aus dem Graskeim	Diastase aus dem Wurzelkeim
Kohlenstoff	49,87 Proc.	48,78 Proc.	47,72 Proc.
Wasserstoff	6,72 "	7,20 "	7,06 "
Sauerstoff	34,22 "	35,41 "	38,02 "
Stickstoff	9,19 "	8,61 "	7,20 "

Von der in den Malzkörnern enthaltenen Diastasemenge sind 80,8 Proc. in dem Endosperm, 10,9 Proc. im Graskeim und 8,9 Proc. in Würzelchen enthalten. Im keimenden Gerstenkorn sind zwei diastatische Fermente, ein verzuckerndes und ein verflüssigendes vorhanden.

Den Gerbstoffgehalt der Gerste, des Malzes und ungehopften Würzen wies A. Reichard (Z. Brauw. 1904, 229) nach. Der Hauptsitz des Gerbstoffes im reifen Gerstenkorn ist die Samenhaut; jedenfalls ist der hier sitzende Gerbstoff in erster Linie berufen, eine Rolle in der Bierbereitungstechnik zu spielen. Die Gerbstoffverbindung der Gerste ist löslich in heissem Wasser, aus welchem sie beim Erkalten grösstentheils wieder abgeschieden wird, sowie in Alkohol. Der bei der Gerstenkeimung sich bildende Alkohol befördert die spätere Löslichmachung der Gerbstoffverbindung in Wasser, so dass jene auch in gelöster Form in die Würze übergehen kann, während sie ausserdem noch in emulgirter (nicht Trübung verursachender) Form, sowie in feinst suspendirter und schliesslich in gröberer, körniger oder flockiger Form darin enthalten ist. Letztere beiden Formen verursachen Trübung. Beachtenswerth ist der emulgirte Zustand und der der feinsten Suspension, da beide bei Trübungen des Bieres bez. der Würzen eine Rolle spielen. Ausserdem haben diese Formen das Bestreben, überall auf Unterlagen Sedimente von feinsten und festhaftender Beschaffenheit zu bilden, wodurch sie die Grundlage des „Biersteins“ werden. Auch die Hefezelle bleibt von dieser Sedimentbildung nicht verschont, insbesondere im ruhenden Zustande. Ihre Fähigkeit, Alkohol zu bilden, hält ihre Membran rein und diffusionsfähig. Milchsäure ruft in ungehopften Würzen einen dem in Rede stehenden Körper ähnlichen Niederschlag hervor, der aber in Alkohol unlöslich ist. Man kann daraus eine die Hefezelle schädigende Wirkung der milchsäureproducirenden Bakterien ableiten.

Auflösung und Glasigkeit des Malzes untersuchten A. Wimmer und G. Luff (Z. Brauw. 1904, 509). Auflösung ist am schwersten in Spitze und Furche zu erreichen. Bei tüchtigem Greifen dringt die Auflösung auch bis an jene Stelle vor. In derselben Grünmalzprobe sind Körner mit längerem Blattkeim in der Auflösung immer voran. Was der Mälzer in Bezug auf Auflösung thun kann, bezweckt, dass stets genügend Feuchtigkeit als Transportmittel im Korn vorhanden ist. Ist so für flotte Ableitung nach dem Keimling hin gesorgt, so vollzieht sich die Auflösung von selbst, auch ohne Greifen. — Unaufgelöste Stellen im Grünmalze werden auch beim vorsichtigsten Darren glasig. Von dieser Glasigkeit, die auf die Tennenarbeit schliessen lässt, muss die abnorme, von Grüss beschriebene und untersuchte Glasigkeit, die auf grobe Darrfehler zurückzuführen ist und meist als Braunglasigkeit erscheint, unterschieden werden. — Glasige Streifen in der Furche, wie man sie bei Schnittproben normal gedarrter Malze beobachten kann, beruhen auf unvollständiger Auflösung an diesen Stellen und können durch alle jene Mittel vermieden werden, welche, wie das Greifenlassen, eine Verbesserung der Auflösung zur Folge haben. — Da bei normalem Darrprocess (gut gelöstes Grünmalz vorausgesetzt) Darrglasigkeit, wie sie Grüss beschrieben hat, so gut wie ausgeschlossen ist, so muss der Schwerpunkt bei der Malzerzeugung nach wie vor auf der Tenne gesucht werden in Erzielung bester Auflösung.

Wassergehalt des Malzes. Nach K. Regensburger (Z. Brauw. 1904, 649) wird mit steigendem Wassergehalt der Spelzenantheil vergrößert und die Extractausbeute vermindert. — Nach Vogel (Z. Brauw. 1904, 163) ist jedes Malz zu beanstanden, welches über 6 Proc. Wasser enthält.

Glasmalz. Nach Ch. B. Davis (Z. Brauw. 1904, 16) wird die durch Glasmalz veranlasste geringere Extractausbeute vermieden, wenn fein geschrotet und durch eine Filterpresse gedrückt wird.

Wirkung von Formaldehyd auf Malz. Versuche von K. J. Somlo und A. v. Laszlöffy (Oesterr. Chemsg. 1904, 126) ergaben, dass Formaldehyd die diastatische Kraft des Grünmalzes nicht nur nicht schwächt, sondern dass ein mit Formaldehyd behandeltes Malz an verzuckernder Kraft einem nichtbehandelten bedeutend überlegen ist.

Hopfen. — Das Blindwerden des Hopfens ist nach J. Behrens (Hopfzg. 1904, 83) auf die Thätigkeit einer Wanze zurückzuführen, die zu der Klasse der sog. Blindwanzen oder Wiesenwanzen gehört.

Bitterstoffe des Hopfens. Nach C. J. Lintner und J. Schnell (Z. Brauw. 1904, 606) gibt es als krystallisirende Hopfenbitterstoffe: Lupulinsäure $C_{25}H_{36}O_4$, Humulon $C_{20}H_{32}O_5$ und Humulin $C_{15}H_{24}O_4$.

Würze und Bier. Maisch- und Aufhackmaschine für Maischbottiche von F. Funck (D. R. P. Nr. 148 519) und V. Lapp (D. R. P. Nr. 147 967). — Aufhackmaschine mit pendelnder Bewegung der Aufhackmesser von W. Hartmann (D. R. P. Nr. 149 958).

Maschine zum Aufhacken und Rühren von Brauereimaische u. dgl. sowie zum Mischen von chemischen Producten mit Lösungsmitteln von P. Hänsel (D. R. P. Nr. 150 084). An einer wagrechten, mehrfach gekröpften Welle *c* (Fig. 33), welche sich gleichzeitig um sich selbst und um eine senkrechte Welle *i* dreht, sind Gabeln oder Schaufeln *o* derart angeordnet, dass sie abwechselnd und im Wesentlichen in senkrechter Richtung in das Gut eingreifen, es mit in die Höhe nehmen und dann wieder fallen lassen.

Fig. 33.

Zur Herstellung und zum Abläutern der Maische wird nach M. Henius (D. R. P. Nr. 147 917) ein drehbares, cylindrisches Gefäß benutzt, an dessen Oberfläche eine aushebbare Seihfläche an-

gebracht ist. Das Gefäss ist mit einem Rührwerk versehen. Das Gefäss wird so gedreht, dass während des Maischens der Seiher sich im oberen Theil des Gefässes über dem Spiegel der Maische, während des Abläuterns dagegen unten am Gefässe befindet, so dass in letzterem Falle die Würze von den Trebern getrennt werden kann.

Drehbarer Läuterbottich der Brauerei Gross-Crostitz (D. R. P. Nr. 152 600). — Läuterbottich mit mehreren am Boden des Bottichs abschliessbaren Läuterrohren von W. Hartmann (D. R. P. Nr. 150 115).

Würzengewinnung aus Maische, welche aus in Mehl und Hülsen zerlegtem Malz und unter getrennter Einmischung beider Bestandtheile hergestellt ist. Nach V. Lapp (D. R. P. Nr. 148 974) zieht man von der Maische, welche aus in Mehl und Hülsen zerlegtem Malz und unter getrennter Einmischung beider Bestandtheile hergestellt ist, vor ihrer Abmischung eine Lautermische ab, zerlegt den Rest durch Filtration in klare Würze und feste Bestandtheile, vereinigt letztere mit der ungeklärten Lautermische, kocht das Gemisch und filtrirt. Die dabei erhaltene klare, aber noch stärkehaltige Würze wird mit der zuerst gewonnenen klaren, diastasehaltigen Würze abgemischt, um sie vollständig zu verzuckern und schliesslich zu kochen.

Brauverfahren für in Gries, Mehl und Hülsen zerlegtes Malz. Nach R. Kubessa (D. R. P. Nr. 151 144) wird der Gries besonders eingemischt, die Griesmaische verzuckert und gekocht. Diesem Product setzt man die gesondert hergestellte, gekochte Malzmehlmaische in der Weise zu, dass in einem Wurf eine Verzuckerungstemperatur von etwa 75° erreicht wird. Hierauf setzt man den aus den Hülsen mit Wasser hergestellten Extract zu, hält in der Mischung kurze Zeit eine Temperatur von etwa 75° inne, erhitzt die Mischung bis 93° und läutert sodann mit Hilfe der extrahirten Hülsen in bekannter Weise ab.

Aussüssen der gröberen Maischerückstände im Maisch- oder Läuterbottich und der feineren Rückstände der Würzen in einer Filterpresse. Nach C. Prandtl (D. R. P. Nr. 154 481) wird die Maische im Läuterbottich unter beständiger Bewegung von der trüben Würze getrennt und diese in eine Filterpresse abgelassen. Die im Bottich zurückgebliebenen Treber werden hierauf wiederholt mit Wasser aufgemischt und die dabei extractärmer werdenden trüben Nachwürzen durch die in der Filterpresse befindlichen Rückstände der vorhergehenden, stärkeren Würzen durchfiltrirt.

Einrichtung zur Beseitigung des Unterteigs in Läuterungsbottichen. Nach J. Decrocs (D. R. P. Nr. 149 341) fällt der Boden des Läuterbottichs vom Rande aus nach der Mitte zu schräg ab und steigt in der-Mitte selbst wieder kegelförmig auf.

Schleudermaschine mit ununterbrochenem Betrieb zum Scheiden der flüssigen und festen Bestandtheile von Flüssigkeiten, insbesondere der Bierwürze von den Trebern einer Maische, von M. Güttner und R. Baeger (D. R. P. Nr. 151 271 u. 151 272).

Herstellung dunklen Bieres mittels enthülsten Farbmalzes. Nach Gebr. Seck (D. R. P. Nr. 152 736) wird dem gebräuchlichen Malzschrot oder Malzmehl beim Maischen hülsenfreies oder annähernd hülsenfreies Farbmalzschrot beigemischt. Das aus diesem Product bereitete Bier erhält einen wesentlich feineren Geschmack, als das mit Hilfe von gewöhnlichem Farbmalzschrot bereitete Bier.

Verbesserung der Maisch- und Gährführung mittels unterschwefligsaurer Salze. Nach R. Kusserow (D. R. P. Nr. 152 136) erhält das Maisch- oder Nachschwänzwasser oder auch die Maische selbst einen Zusatz von unterschwefligsauren Salzen.

Zur Herstellung eines diastasereichen Malz-extractes wird nach G. Sobotka (D. R. P. Nr. 148 844) Malzschrot vom beigemischten Mehl und Dunst befreit, dann mit Wasser von 25° eingemaischt. Der Extract dieser Maische wird von dem Rückstand getrennt, letzterer unter Zusatz des beim Schroten des Malzes erhaltenen, von dem eigentlichen Malzschrot getrennten Mehles und Dunstes mit Wasser von etwa 37,5° versetzt und auf Maischtemperatur erwärmt. Diese zweite Maische wird ebenfalls abgeläutert, der Rückstand davon mit etwas Wasser auf eine Temperatur von über 50° gebracht, die so erhaltene Masse Zwecks Säuerung einige Zeit stehen gelassen und sodann mit Wasser von über 70° angeschwänzt. Die von den einzelnen Operationen herrührenden Extracte werden miteinander gemischt und das Gemisch wird im Vacuum concentrirt.

Verfahren zur Herstellung eines diastasereichen Productes aus Grünmalz unter Vermeidung der Auflösung der bitter-schmeckenden Stoffe der Keime und Hülsen des Malzes der Deutschen Diamaltgesellschaft (D. R. P. Nr. 151 255) ist dadurch gekennzeichnet, dass das zerkleinerte Grünmalz auf einem Rüttelsieb o. dgl. mit kaltem Wasser in der Weise behandelt wird, dass im Wesentlichen nur die Keime und Hülsen des Malzes auf dem Sieb zurückbleiben und danach die durch das Sieb gegangene, den Korninhalt des Grünmalzes enthaltende Flüssigkeit im luftverdünnten Raum unter gleichzeitiger Verdampfung des Wassers verzuckert wird.

Abläutern bespricht Pankrath (W. Brauer. 1904 Nr. 45). Darnach genügt der Läuterbottich den Forderungen der Einfachheit, geringer Abnutzung und leichter Reinigung. Der einzige Mangel, der ihm anhaftet, ist, dass das Abläutern unverhältnissmässig viel Zeit oder unverhältnissmässig viel Anschwänzwasser erfordert. Doch dürfte auch dieser Mangel nicht schwer ins Gewicht fallen, so lange die Brauereien in Einzelsuden, also mit Unterbrechungen, Bierwürze erzeugen.

Läuterbottiche bespricht N. Minuth (Z. Brauw. 1904, 731). Darnach lässt sich über die Anzahl der Würzabflussrohre keine feste Regel aufstellen, es kann selbst bei grösseren Bottichen ein einziges Abflussrohr genügen. Ungleichmässige Vertheilung der Würzabflusslöcher kann belanglos sein. — Regellooses Zusammenleiten von mehreren Abflussrohren braucht noch keine Störungen hervorzurufen. — Unebenheiten

der Treberoberfläche, auch nicht ganz wagrechte Lage des Bottichbodens, brauchen an sich noch keine Extractverluste im Läuterbottich nach sich zu ziehen. Grösseres oder geringeres Gefälle der Würzeabflussrohre ist ohne Einfluss auf das Abläutern. — Läuterhähne mit Flüssigkeitsverschluss können im Allgemeinen Störungen und Verlangsamung des Abläuterprocesses ebensowenig verhindern als gewöhnliche Läuterhähne mit freiem Ausfluss. — Anschwänzer mit gleichmässig vertheilten Löchern oder aus denen Wasser nur in einer Richtung ausspritzt, machen ein gleichmässiges Vertheilen des Anschwänzwassers über der Treberoberfläche unmöglich. — An den Stellen, wo die trübe Würze aus dem Grand in den Bottich zurückläuft, kann die Auswaschung behindert sein. — Läuterböden mit grosser Anzahl runder Löcher haben sich denen mit Schlitzten nicht überlegen erwiesen. — Ueber der Treberluke im Bottichboden können Extractverluste eintreten. Auch grössere todte Stellen am Boden brauchen nicht immer Extractverluste nach sich zu ziehen. — Je kleiner der Abstand des Läuterbodens vom festen Bottichboden ist, um so geringer werden die Verluste durch den Unterteig sein. Bei Aufhackmaschinen mit Hackerwellen ist ein gleichmässiges Aufarbeiten der Treber ausgeschlossen. — Ungleichmässigkeiten in der Auswaschung in Folge Belassen des Aufhackers in den Trebern können minimal sein im Vergleich zu den Ungleichmässigkeiten, die durch die Aufhacker selbst hervorgerufen werden.

Malzausbeute. K. Benckendorf (Z. Brauw. 1904, 258) macht auf die Verluste im praktischen Braubetriebe aufmerksam; kein Malzkorn, kein Tropfen Bier soll verloren gehen.

Bakterien beim Mälzen und Maischen. R. Wahl und A. Nilson (inges. Sonderabdr.) unterscheiden zwischen der Wirkung des Schimmels und der Bakterien auf das Getreide; der Schimmel entzieht der Pflanze ihre Nahrung, die säurebildenden Bakterien dagegen bereiten die Nahrung für die Pflanze vor und wenn antiseptische Mittel bis zu dem Grade angewendet werden, dass die Bakterien getödtet werden, so wird die Pflanze nicht wachsen. Die Menge sowohl wie die Art der in Lösung gebrachten Eiweisskörper hängt von der Temperatur und Zeit des Ausziehens ab. Die Temperatur, bei welcher die grösste Menge Eiweiss durch das Maischen löslich gemacht wird, stimmt mit der Temperatur überein, welche der Entwicklung der säurebildenden Bakterien am günstigsten ist, d. h. einer Temperatur von etwa 45°. Die bei solcher Temperatur gebildeten Albumine sind vermöge ihrer Weichheit und Klebrigkeit besonders geeignet, die Würze zu klären. — Ein jeder Versuch, die Ursache der chemischen Veränderungen, welche während des Mälzens und Maischens eintreten, ohne Berücksichtigung der bakteriellen Wirkung zu erklären, muss nothwendiger Weise vergeblich sein. — Der fundamentale Unterschied zwischen Mälzen und Maischen liegt in der Mitwirkung der lebendigen Pflanze und der Bakterien beim Mälzen, welche Mitwirkung während des Maischens fehlt.

Sudhausausbeute. Nach C. Bleisch (Z. Brauw. 1904, 458) kann durch weitere Aufschliessung der Stärke in den Trebern nur $\frac{1}{2}$ Proc. oder wenig darüber an Ausbeute gewonnen werden, und letzteres nur in dem Falle der Verarbeitung eines schlecht gelösten Malzes oder einer ganz mangelhaft arbeitenden Schrotmühle. Ausser dieser im Bereich der Möglichkeit liegenden Ausbeutesteigerung wäre (moderne Einrichtungen und rationelle Gussführung vorausgesetzt) eine weitere Erhöhung der Ausbeute nur durch die Aenderung des Läuterprocesses zu erwarten, indem man mit kochend heissem Wasser in einem gedeckten Läuterbottich anschwänzen würde. Da aber der Durchschnitt des Ausgepressten aus den Trebern 1 Proc. bei rationeller Gussführung und richtiger Arbeit des Läuterbottichs nicht übersteigt, sondern vielfach sogar darunter liegt, der Verlust an Ausbeute im Glattwasser also rund 1 Proc. oder sogar weniger beträgt, so wird sich die Ausbeute auch auf diesem Weg nicht viel mehr als um $\frac{1}{2}$ Proc. steigern lassen.

Probesude aus eiweissärmerem und eiweissreicherem Malze. Nach G. Merz (W. Brauer. 1904 Nr. 29) konnte der Ausfall an Ausbeute, den das weniger gelöste Malz aus eiweissreicher Gerste erwarten liess, durch feinere Schrotung vermieden werden, doch zeigte das aus diesem Malz hergestellte Bier derart unedle Eigenschaften, dass bei nicht zu grossen Preisdifferenzen wohl die eiweissärmere Gerste vorzuziehen ist.

Extractausbeute im Brauereibetriebe. Nach E. Ehrich (B. Brauer. 1904, 360) reicht die Ausbeute beim Infusionsverfahren bis auf 1 Proc. an den Extractgehalt des Malzes heran.

Ausbeute im Sudhause. Barth (Z. Brauw. 1904, 745) zeigt, dass die Brauerei bei sorgfältiger Arbeit ihr Rohmaterial in gründlicher Weise ausnutzt, und dass weitere Ersparnisse nur noch durch Verringerung des Bierschwandes erwartet werden können.

Den Maischprocess bespricht C. J. Lintner (Z. Brauw. 1904, 473). Darnach wird man mit Rücksicht auf die Erzielung einer hohen Ausbeute auf die Verarbeitung von Feinschrot oder Malzmehl Bedacht nehmen; dass dadurch der Geschmack des Bieres ungünstig beeinflusst wird, ist, sofern man beim Maischen die entsprechenden Maassnahmen trifft und allzu intensives Kochen der Maischen vermeidet, nicht zu befürchten. Die Schwierigkeit, welche der Verarbeitung von Feinschrot bisher im Hinblick auf das Abläutern entgegengestanden, ist heute durch die Filterpresse einerseits und durch das Schmitz'sche Verfahren andererseits in sehr befriedigender Weise behoben.

Pfannen mit Dampfheizung. Nach N. Minuth (Z. Brauw. 1904, 95) soll der Dampf möglichst gut vertheilt an höchster Stelle in den Heizraum geführt werden, die Luft und das Condenswasser sollen an der tiefsten Stelle des Heizraumes abgeführt werden. — Für Pfannen mit Dampfmänteln soll die Dicke des Dampfmantels gering sein. Für Pfannen mit Dampfrohren sollen Röhrensysteme, bestehend aus Röhren

von geringem Durchmesser und geringer Länge verwendet werden; jede Pfanne sollte mit einem Rührwerk versehen sein.

Maischekochen bespricht Th. Ganzenmüller (Z. Brauw. 1904, 461). Nachdem bekannt ist, dass die Zeitdauer des Anwärmens der Maische wesentlichen Einfluss auf den Vergährungsgrad hat, tritt in neuerer Zeit das Bestreben auf, die Maische bei bestimmten Temperaturen möglichst schnell anzuwärmen. Dies ist bei der Dampfbraupfanne bei normaler Heizfläche leicht dadurch erreichbar, dass mit hohem Dampfdruck gearbeitet wird. Es wird jedoch dann häufig der Fehler gemacht, dass die Maische auch mit diesem hohen Druck gekocht wird. Dadurch wird eine intensive Verdampfung hervorgebracht, während nur die Einhaltung der Siedetemperatur beabsichtigt ist, was bei einem niederen Dampfdruck genügend erreicht werden kann. Wird mit unnötig hohem Dampf gekocht, so tritt ein wesentlicher Mehrverbrauch an Dampf bez. Brennmaterial auf.

Der Einfluss der Maischwassermenge auf die Menge und auf das Verhältniss von Maltose und Dextrin ist nach E. Jalowetz (Z. Bierbr. 1904, 7) ein sehr geringer. Beim Maischproceß ist mit der Abnahme der Würzeconcentration eine geringe Steigerung des Dextrin-gehaltes zu beobachten.

Nachgussnehmen. Nach Michel (Braulehranstalt 1903) wurde bei einem Gebräu gar kein Nachguss gemacht, während beim zweiten mit den Nachgüssen aus dem ersten Gebräu eingemaischt und auch so lange angeschwänzt wurde, bis die letzten Nachgüsse mit 0,8 Proc. abliefen. Die Würzen zeigten folgende Zusammen-
setzung:

	Nicht an- geschwänzt in 100 g Bier		Viele Nach- güsse gemacht	
	14	Proc.	14,3	Proc.
Stammwürzegehalt	14	Proc.	14,3	Proc.
Pentosane	0,3096	„	0,3212	„
Maltose	1,79	„	2,23	„
Alkohol	3,89	„	3,77	„
Extract (wirklich)	6,17	„	6,56	„
Vergährungsgrad (scheinbar)	68,57	„	65,73	„
„ (wirklich)	56	„	54,1	„

Durch die Versuche wurde nachgewiesen, dass durch das Dickmaischkochen und durch viel Nachgussnehmen die Schaumhaltigkeit und Vollmundigkeit erhöht wird. Dagegen war keine Geschmacksverschlechterung bemerkbar. Die Kesseleinmischung mit Kochung einer Läutermaische liefert Bier, welches schneller reif wird wie dasjenige, welches aus der Dickmaischkochung hervorgeht.

Die Zusammensetzung zweier Würzen nach dem Kurzhochmaischverfahren von Windisch (2. Maischverfahren) und dem gewöhnlichen bayerischen Dickmaischverfahren (3. Maischverfahren) untersuchte W. N. (Z. Brauw. 1904, 198). Bei dem Dreimaischverfahren wurden die Temperaturen 35, 53 und 70° beim Maischen eingehalten, bei dem

Zweimaischverfahren hatte die erste Maische 57°, 15 Minuten wurde nachgemaischt und mit heissem Wasser auf 62° aufgemaischt. Sodann wurde ein Theil der Maische in die Pfanne gelassen, Verzuckerung (10 Minuten) abgewartet, die Maische 10 Minuten gekocht und damit die im Bottich verbliebene Maische auf 70° gebracht. Bei dieser Temperatur wurde 30 Minuten gehalten. Nach dieser Zeit wurde die zweite Maische zum Kochen gebracht und mit 75° abgemaischt. Im Weiteren wurde bei beiden Maischen gleich verfahren. — Der Zucker betrug in 100 g Extract:

nach dem 2. Maischverfahren = 67,7 g,
 „ „ 3. „ = 64,0 „

also ein Unterschied von 3,7 Proc. Das Verhältniss von Zucker zu Nichtzucker war demnach 1:0,477, 1:0,562. Dieser Unterschied im Zuckergehalte gab sich deutlich im Vergährungsgrade beider Würzen zu erkennen. — Es vergohr die Würze nach dem

	2. Maisch-Verf. Sacch.-Anz. 11,9	3. Maisch-Verf. Sacch.-Anz. 11,8
mit Hefe Saaz . . .	= 69,0 Proc.	= 61,0 Proc.
„ „ Froberg . . .	= 80,25 „	= 70,0 „

Nach dem Zweimaischverfahren bilden sich also nicht nur mehr, sondern auch leichter von der Hefe assimilirbare Eiweissstoffe.

Neuere Maischverfahren bespricht E. Prior (Z. Bierbr. 1903, 285); er empfiehlt die Vorschläge von Windisch und Schmitz mit Vorsicht aufzunehmen.

Das Schmitz'sche Brauverfahren bespricht C. Bleisch (Z. Brauw. 1904, 681).

Die Schaumhaltigkeit des Bieres wird nach Ehrlich (Bierbrauer 1904, 1) durch sein Maischverfahren verbessert.

Einfluss des Maischverfahrens auf den Endvergährungsgrad. C. Bleisch und P. Regensburger (Z. Brauw. 1904, 109) maischten zwei Malze bei verschiedenen Temperaturen, liessen gähren und bestimmten den Vergährungsgrad:

Dunkles Malz.

Maisch-temp.	Verzuckerung erfolgt nach:	Endvergährungsgrad, Hefe Saaz		Endvergährungsgrad, Hefe Froberg	
		1. Versuch	2. Versuch	1. Versuch	2. Versuch
60°	4 Std. unvollkommen	70,24	69,42	82,45	82,85
65°	1 Std. 45 Min.	64,68	65,08	78,95	78,95
70°	1 Std. 35 Min.	52,98	53,79	62,90	63,10
75°	3 Std. 30 Min. unvollkommen	39,16	38,66	44,06	44,36

Helles Malz.

Maisch-temp.	Verzuckerung erfolgt nach :	Endvergährungsgrad, Hefe Saaz		Endvergährungsgrad, Hefe Froberg	
		1. Versuch	2. Versuch	1. Versuch	2. Versuch
60°	3 Std. unvollkommen	81,15	80,92	94,16	93,99
65°	1 Std. 15 Min.	75,29	76,26	82,19	82,39
70°	1 Std. 5 Min.	65,26	64,94	76,27	76,27
75°	3 Std. unvollkommen	45,83	46,51	55,15	54,86

Die Einwirkung einer theilweise abgetödteten Diastase durch Eintragen der Maische in heisses Wasser zeigen folgende Versuche:

Dunkles Malz.

Maischtemperatur	Verzuckerung erfolgt nach :	Endvergährungsgrade			
		bei Hefe Saaz		bei Hefe Froberg	
		1. Versuch Proc.	2. Versuch Proc.	1. Versuch Proc.	2. Versuch Proc.
60°	1 Std. 30 Min.	71,24	71,52	84,95	84,65
60° mit Eintragen der Maische in heisses Wasser	2 Std.	68,08	68,36	80,71	80,49
70°	1 Std. 35 Min.	57,58	57,90	70,31	70,63
70° mit Eintragen der Maische in heisses Wasser	3 Std.	41,44	41,64	47,11	47,44

Helles Malz.

Maischtemperatur	Verzuckerung erfolgt nach :	Endvergährungsgrade			
		bei Hefe Saaz		bei Hefe Froberg	
		1. Versuch Proc.	2. Versuch Proc.	1. Versuch Proc.	2. Versuch Proc.
60°	1 Std. 15 Min.	81,12	80,83	91,44	91,82
60° mit Eintragen der Maische in heisses Wasser	1 Std. 45 Min.	69,12	68,63	83,33	83,82
70°	1 Std. 10 Min.	68,06	68,06	79,25	78,90
70° mit Eintragen der Maische in heisses Wasser	2 Std. 30 Min.	55,74	56,14	65,78	65,56

Daraus ergibt sich, dass nicht nur die jeweilige Maischtemperatur den Endvergährungsgrad in der Weise beeinflusst, dass mit der Erhöhung derselben der Endvergährungsgrad bedeutend erniedrigt wird, sondern dass derselbe auch durch theilweise Abtödtung bez. Schwächung der Diastase während des Maischprocesses beeinflusst wird, indem hierbei gleichfalls eine bedeutende Erniedrigung des Endvergährungsgrades zu erkennen ist.

Aufzieh- und Lüftungsapparat für Bierwürze im Gährbottich nach E. Gerber (D. R. P. Nr. 146 840).

Ungleiche Gährungen in Bottichen, welche mit Würzen vom gleichen Sud gefüllt werden, können nach Vogel (Z. Brauw. 1904, 23) durch die verschiedensten Umstände veranlasst werden.

Neuere Gährverfahren bespricht H. Wichmann (Z. Bierbr. 1904, 298); durch warme Gährführung kann man reinere Gährungen erzielen.

Reinzucht aus Fassgeläger versuchte R. Braun (Z. Brauw. 1904, 93).

Blasengährung wird besprochen (B. Brauer. 1904, 284). Die Prüfung der Blasenhaut mit Jodlösung zeigt, ob sie die Folge einer mangelhaften Verzuckerung der Würze war. Bleibt die Reaction aus, so wird eine mikroskopische Prüfung der Haut vorgenommen, wobei eine etwaige Bakterieninfection zum Ausdruck kommt. Tritt auch hierauf keine Reaction ein, so lieferte das Glutin das Material zur Bildung der Blasenhaut. In solchem Fall wird man dann unterscheiden müssen, ob die Blasengährung verursacht wurde durch eine glutinreiche Würze, durch ein Mindermaass von Hopfenharz-Bestandtheilen oder aber ob sie begründet ist in einer gesteigerten Kohlensäureentwicklung bei der Angährung. Im letzteren Falle wird sich die Blasengährung meist auf einzelne Bottiche beschränken und ist also dann stets harmloser Natur. Zeigen hingegen alle Bottiche diese Erscheinung, auch diejenigen, welche versuchsweise mit sehr wenig Trub durch entsprechendes Absitzenlassen zur Anstellung gelangten, so kann die Ursache in mangelhafter Hopfenqualität, ungenügendem Hopfen oder fehlerhaftem Hopfenkochen zu suchen sein. Eine diesbezügliche Controle im Sudhaus wird darüber Aufklärung geben. Glaubt man aber, hier nichts Abnormales zu finden, so wird die Ursache in einem abnorm hohen Glutiningehalt der Würze zu suchen sein, der ebenfalls zu Betriebsschwierigkeiten führen kann, insofern sich Glutintrübung beim Bier einstellt und die Schaumhaltung meist zu wünschen übrig lässt.

Zum Nachweis wilder Hefen in der Stellhefe mischt C. Bergsten (W. Brauer. 1904, 8) die Hefe mit Chlorcalcium, wodurch die normale Hefe und die Bakterien getödtet werden, ohne die wilde Hefe zu schädigen. P. Lindner bemerkt dazu, dass man sich hüten müsse, für jede Hefenanalyse dasselbe Schema anzuwenden. In Betrieben, die mit bestimmten Hefen arbeiten, muss man für jede derselben zu ermitteln suchen, nach wie langer Einwirkung das Chlorcalcium die

Culturhefezellen zum Absterben bringt. Die nach der Behandlung übrige Zahl der wilden Hefe entspricht sicher nicht der anfangs vorhanden gewesenen Zahl ihrer Zellen. Der Analyse kommt daher in erster Linie ein orientirender Charakter zu.

Einfluss von Wasserbakterien auf Würze und Bier. H. Zikes (M. österr. Vers. Brauer. 1903, 20) untersuchte die Einwirkung von 165 aus Wasser gezüchteten Bakterienstämmen, unter welchen sich 107 verschiedene Arten befanden, auf Süsswürze, auf gehopfte Würze allein, auf gehopfte Würze unter gleichzeitiger Einsaat von Reinhefe und auf Bier bei 10 und 25°. Es zerstörten von den untersuchten Bakterienstämmen Süsswürze bei 10° 50 Proc., bei 25° 73 Proc.; gehopfte Würze bei 10° 36 Proc., bei 25° 44 Proc.; gehopfte Würze unter gleichzeitiger Einsaat von Hefe bei 10° 15 Proc., bei 25° 28 Proc.; Bier bei 10° nur 1,8 Proc., bei 25° 3,7 Proc.

Sarcinakrankheit des Bieres. Nach N. H. Claussen (Carlsberg Labor. Meddel. 6, 60) wird die Sarcinakrankheit des Bieres von gewissen Pediokokken verursacht. Dieselben wachsen in absoluten Reinculturen mit einer einzelnen Tetrade als Ausgangspunkt ohne Schwierigkeit in Würze und pasteurisirtem Bier. — Zum Trennen der Bierpediokokken von der Hefe, sowie von den meisten anderen im Biere auftretenden Organismen kann man sich schwacher, wässriger Lösungen des sauren Fluorammoniums bedienen, weil die Bierpediokokken gegen dieselben verhältnissmässig widerstandsfähig sind. — Die Bierpediokokken theilen sich in wenigstens zwei Arten: *Pediococcus damnosus*, welcher in der Regel dem Biere einen unangenehmen Geruch und Geschmack verleiht, aber übrigens nur einen an und für sich belanglosen Bodensatz bildet, und *Pediococcus perniciosus*, welcher ausser der Verschlechterung des Geruches und Geschmackes auch eine Trübung der ganzen Flüssigkeit verursacht. — Eine und dieselbe Reincultur von Pediokokken verursacht durch sein Wachsthum in einer und derselben Biersorte immer wesentlich dieselben Krankheitsphänomene. — Es gibt Biersorten einer solchen Beschaffenheit, dass *Pediococcus damnosus* in denselben massenhaft auftreten kann, ohne irgendwelche Krankheit hervorzurufen. — Die Bierpediokokken wachsen in gehopfter Würze und in den anderen üblichen, sauren oder neutralen Nährflüssigkeiten, wohingegen freies Alkali selbst in geringer Menge jede Entwicklung verhindert. Das für den Nachweis von Sarcinen so viel empfohlene, ammoniakalische Hefenwasser ist für Brauereiuntersuchungen vollständig unbrauchbar. — Die Bierpediokokken sind bei mittleren Temperaturen (15 bis 25°) in einer günstigen Nährflüssigkeit, wie der Würze, gegen den Sauerstoff ziemlich indifferent, insofern als dieselben sowohl unter vollständigem Ausschluss des Sauerstoffes, wie auch bei einer bedeutend höheren Sauerstoffspannung als derjenigen der Atmosphäre wachsen können.

H. Will und R. Braun (Z. Brauw. 1904, 463) machen Bemerkungen dazu, ob eine in der einen oder der anderen Weise nachgewiesene Sarcinaart ein Krankheitserreger ist; dies lässt sich ohne in jedem einzelnen

Fälle ausgeführte Untersuchung nicht entscheiden und ist wohl einer durch die Behandlung mit Fluorammonium nachgewiesenen Sarcina zunächst noch das gleiche Gewicht beizulegen, wie einer durch ammoniakalisches Hefewasser nachgewiesenen. Es liegt die Sarcinafrage durchaus nicht so einfach, wie aus den Mittheilungen von Claussen hervorzugehen scheint.

Desinfection im Brauereibetrieb. Nach H. Will und R. Braun (Z. Brauw. 1904, 521 u. 830) steht die Flusssäure voran, gleichwohl sind aber Montanin und Fluorammonium noch als gute Desinfectionsmittel zu bezeichnen. Nach ihrer keimtödtenden und entwicklungshemmenden Kraft stehen diese beiden etwa auf der gleichen Stufe. Sehr wirksam ist auch Mikrosol.

Den Nachweis einer Infection im Brauereibetriebe bespricht G. Luff (Z. Brauw. 1904, 524). In einer Brauerei war der Betrieb stark inficirt; als Infectionsquellen kommen in Betracht: Leitung (Stäbchen), Trub, Hefe und Gährkellerpflaster (Sarcina). Die Leitung ist schon vor dem Kühlapparate inficirt; diese Infection lässt sich während der ganzen Dauer des Würzelaufs an allen Punkten der Leitung feststellen und ist so stark, dass sie auch in der Bottichwürze überwiegt. Im Bottich macht sich eine zweite Infection bemerkbar (Sarcina); diese rührt anscheinend vom Trub her, ist aber grösstentheils auf das schlechtgereinigte, sarcinöse Gährkellerpflaster zurückzuführen; von hier aus wurde diese Bakterie beim unachtsamen Trubsammeln (Hineintreten in die flüssige Trubmasse ohne Gummiüberschuhe) aufs Kühlschiff getragen. So kommt es, dass die beiden Betriebshefen nicht nur die Stäbchen aus der Leitung, sondern auch die Sarcina des Gährkellerpflasters enthalten, und dass die genannten Schädlinge in allen drei, mit der inficirten Hefe angestellten Bottichen nachzuweisen sind (siehe Tabelle S. 346).

Infection im Gährkeller. Nach G. Luff (Z. Brauw. 1904, 573) ist die Luftinfection im Gährkeller praktisch so gut wie belanglos. Weit grössere Bedeutung hat die Beschaffenheit und Behandlung der Bottiche und des Gährkellerpflasters, indem letzteres in der Regel Sarcina beherbergt. Noch bedeutungsvoller erscheint der Reinheitszustand der Hefe, indem bei der üblichen Hefegabe schon ganz geringe Verunreinigungen praktisch ins Gewicht fallen. Um dem nicht ganz zu verhütenden Eintropfen von der Decke die Gefährlichkeit zu nehmen, empfiehlt sich häufiges Kalken oder Desinficiren der Decke, u. U. nach vorhergehendem Abschlagen des alten Bewurfs oder Auskratzen des alten Mörtels aus den Fugen.

Ursache und Verhütung der Infection in der Würze- und Bierleitung. Nach G. Luff (Z. Brauw. 1904, 453) besitzen alle für Metall- und Schlauchleitung empfohlenen und gebräuchlichen Desinfectionsmittel, wenn sie in der für jedes Einzelne nöthigen Verdünnung angewandt werden, praktisch die gleiche desinficirende Kraft. Entscheidend für den Betrieb ist daher nur: Kostenpunkt und Möglichkeit der Wiederverwendung sowie Wirkung auf das Material der Leitungen,

I. Würzeleitung	Zahl der in gebopfter Würze gelatine entwickelungsfähigen Keime in 1 cc	Bodensatz nach der Gährung (Bakterien)	Bodensatz nach dem Forciren (Bakterien)
Vom Kühlschiff bei Beginn des Laufens	9	rein	rein
Vor Kühlapparat	21 420	vereinzelt Stäbchen	kurze u. lange Stäbchen
Nach Kühlapparat	29 480	Stäbchen	" " " "
Vor Einlauf in den Bottich bei Beginn des Laufens .	44 520	"	" " " "
Nach 15 Minnten	2 190	"	" " " "
" 30 "	1 080	rein	" " " "
" 45 "	980	"	" " " "
" 60 "	960	wenig Stäbchen	" " " "
" 75 "	680	rein	" " " "
" 90 "	640	"	" " " "
" 105 "	380	"	" " " "
" 120 "	240	"	sehr selten Stäbchen, fast rein
Probe aus dem I. voll. Bott.	5 410	"	kurze u. lange Stäbchen
" " " II. " "	2 580	"	" " " "
" " " III. " "	1 700	"	Stäbchen
Probe des zusammengefügten Trubes auf dem Kühlschiff	310	—	—
Probe aus dem III. Bottich + Trub	4 150	Stäbchen	kurze und lange Stäbchen und Sarcinen
Probe von der Trubfilterpresse	42 490	"	kurze und lange Stäbchen und Sarcinen
Betriebshefe a + sterile Würze	—	Stäbchen, sehr wenig Sarcinen	Stäbchen, sehr wenig Sarcinen
Betriebshefe b + sterile Würze	—	Stäbchen, sehr wenig Sarcinen	Stäbchen, sehr wenig Sarcinen
Reinhefe (Controlprobe) + sterile Würze	—	rein	rein
Schleimprobe vom Gährkellerpflaster + steriles Bier	—	—	ungeheuer viel Sarcinen neben Hefenzellen

Schläuche und Geschirre. Die Wiederverwendung ist bei Antibacillin (sowie überhaupt bei den Präparaten der unterchlorigen Säure) ausgeschlossen, bei Soda nur dann möglich, wenn man die Lösung, die sich nach jedem Gebrauche mehr oder weniger braun färbt, in einem Metallgefäße aufbewahrt. Montanin lässt sich bis zu neuerlichem Gebrauche in jedem alten Holzgeschirr aufbewahren, greift in 4proc. Lösung Metalle,

soweit sie in Betracht kommen, Schläuche, Holz und Bierlack so gut wie nicht an, und ist in Folge seines niedrigen Preises und seiner fast unbegrenzten Haltbarkeit und Wiederverwendbarkeit zur Zeit wohl das beste und billigste Mittel zur Desinfection von Leitungen und Geschirren. — Da es kein Desinfectionsmittel gibt, welches damit behandelte Leitungen und Schläuche auch nur 2 bis 3 Tage befriedigend rein (in Bezug auf Organismen) erhielte, so empfiehlt es sich, die gesamte Metall- und Schlauchleitung wöchentlich 1mal (im Sommer vielleicht 2mal) mit 4proc. Montanin (Einwirkungsdauer 2 Stunden, wenn möglich über Nacht; 4stündige Einwirkung 2proc. Montanins ist bei forcirtem Sudhausbetrieb nicht immer möglich) oder einem anderen Desinfectionsmittel in geeigneter Verdünnung zu füllen. Um die in den Zwischenpausen durch Vermehrung admassirten Organismen auszuschalten, soll die Leitung vor jedem Würze- oder Bierlaufen 10 bis 15 Min. lang tüchtig mit reinem Wasser vorgespült werden. Dabei ist zeitweises Bürsten der Leitung sehr zu empfehlen. Wechselt man dann beim Einschlauchen und Trubvertheilen mit der Reihenfolge der Bottiche ab, so lässt sich die Leitungsinfection auf das geringste, praktisch belanglose Maass einschränken. Die Betriebshefe, wenn nicht schon inficirt bezogen, erhält dadurch eine weitgehende, gar nicht hoch genug anzuschlagende Reinheit. — Um Biersteinansatz am Berieselungskühler zu verhindern, ist derselbe nach jedem Würzelaufen mit der Bürste zu reinigen und mit dem Wasserschlauch abzuspritzen; dabei soll getrachtet werden, dass das ablaufende unreine Wasser nicht in die übrige Leitung gelangt. Um das unschöne Anlaufen des Kühlers zu umgehen, breitet man nach dem Darüberlaufen der Montaninflüssigkeit dieselbe mit der Bürste auch auf den unbenetzten Stellen aus und spritzt dann tüchtig mit Wasser ab. — Bottiche werden nach dem Leerlaufen wie sonst mit der Bürste herausgewaschen, 3 bis 4 Stunden vor dem Wiedereinschlauchen mit Montanin und unmittelbar vor dem Würzeinlauf mit Wasser ausgespritzt; so behandelte Bottiche sind alsdann praktisch so gut wie steril. — Die Infection durch die Trubwürze kann die Leitungsinfection bedeutend übersteigen. Es empfiehlt sich, Würze- und Trubleitung zu trennen und jede für sich unmittelbar unter dem Kühlschiff mit einem Wasseranschluss behufs Ermöglichung des Vorspülens zu versehen. Vorsicht beim Trubsammeln (Gummischuhe, Gummibesen), Vermeidung des Hineintretens in den Trub, ist ebenso unumgänglich notwendig, wie die Reinigung der Presse mit der Bürste, Sterilisirung der Presstücher und Trubsäcke durch Kochen, Dämpfen oder Schwefeln und Trocknung in reiner Luft.

Kieselflussssäure in der Gährungsindustrie. Nach Teisler (B. Brauer. 1904, 85) hat sich als die geeignetste Kieselfluorverbindung für Desinfectionszwecke die Kieselfluorthonerde erwiesen, die unter den Namen Montanin und Keramin bekannter geworden ist. Sie ist eine wässrige Lösung von säuerlichem Geruch und klarem, fast wasserhellem Aussehen. Bei der handelsüblichen Stärke von

30° weist sie einen Kieselflussssäuregehalt von 25 Proc. auf. Kieselfluorthonerde muss arsenfrei sein. — Anzuwenden ist Kieselfluorthonerde in 2 bis 5proc. Lösung (in kaltem Wasser) zum Ausscheuern von Gähr- und Maischbottichen, zum Spülen von Thongefässen, Flaschen, Leitungen, Schläuchen und Kühlschiffen, in 20proc. Lösung zum Anstreichen von Wänden, Fussböden, Malztennen, zum Aussenanstrich von Holzbottichen, zum Innenanstrich gekalkter Holzbottiche, in 25proc. Lösung zur Entfernung von Bierstein.

Einfluss der Metalle auf gährende Flüssigkeiten. Nach L. Nathan (Centr. Bakt. 1904, 93) ist die Würze gegen Metalle viel weniger widerstandsfähig als der Apfelsaft. Der letztere löste mehr Metalle, blieb jedoch nach der Gährung klar. Die Würze dagegen zeigte intensivere Färbung und Ausscheidungen. Als besonders gährungshemmend erwiesen sich Neusilber, Kupfer, Zink, Messing, Bronze, schwarzes Eisen, polirtes Eisen, Glas, Hartgummi, Celluloid, Silber, Gold, Nickel, polirtes Zinn, Aluminium, Weissblech hatte gar keine oder nur schwache hemmende Eigenschaften.

Fluorammonium ist nach J. Brand (Z. Brauw. 1904, 115) das beste Desinfectionsmittel für Gummischläuche in der Brauerei.

Zinntrübung im Bier. Nach F. Schönfeld (W. Brauer. 1904, 133) wird Trübung nur durch Zinn verursacht. Derselbe hat Aluminium, Blei, Eisen, Kupfer, Messing, Nickel, Zinn und Antimon in Bier gelegt, konnte aber nach achttägigem Stehen nur beim Zinn eine Trübung feststellen, welche schon nach 24 Stunden eingetreten war und von Tag zu Tag zugenommen hatte. Verzinntes Eisen, verzinntes Kupfer und verzinntes Messing trübten noch intensiver als Zinn allein. — Nach C. Sellenscheid (das. S. 144) werden diese Trübungen durch elektrolytische Vorgänge hervorgerufen. — Nach Dinklage (Z. Brauw. 1904, 209) begann reines Bankazinn dunkles Bier nach 3 Tagen zu trüben, helles Bier dagegen schon nach einem, ebenso entkohlensäuerter helles Bier, während entkohlensäuerter dunkles Bier bis nach 5 Tagen blank blieb. Dieselben Verhältnisse zeigten sich auch bei Anwendung von Bankazinn mit einem Gehalt von 10 und 20 Proc. Blei.

Ueberziehen von Gähr- und Lagergefässen aus Eisen für Zwecke der Brauerei. Nach Brauerei Gross-Crostitz (D. R. P. Nr. 153 505 u. 154 405) werden die Gähr- und Lagergefässe aus Eisen nach der Behandlung mit einer Gerbsäurelösung mit einer Glasur überzogen, nach deren Trocknen eine Gipslösung in dem Gefäss gekocht wird. Nach der Behandlung mit Gerbsäure kann auch noch ein Auskochen mit Hopfen erfolgen. Auch kann die Gipslösung einen Zusatz von Biertrub oder Bierwürze erhalten. — Oder die Metallflächen der Gefässe werden, ehe sie in bekannter Weise mittels Leinöls, Ricinusöls oder Harzöls, das zweckmässig vorher rectificirt ist, ausgekocht werden, mit Gerbsäure behandelt.

Kohlensäure im Biere. Nach Th. Langer (Z. Brauw. 1904, 307) enthält 1 l Bier:

	Kohlensäure
bei 0,4°	1718 cc
„ 1,6°	1656 „
„ 2,8°	1609 „
„ 4,0°	1537 „
„ 4,7°	1475 „

Die Abnahme der Bierkohlensäure beträgt somit für je 1° Temperaturzunahme rund 50 cc im Liter, und Bier von 4,7° ist gegenüber jenem von 0,4° um 243 cc ärmer an Kohlensäure, d. i. um nahezu $\frac{1}{4}$ des Biervolumens. Bier mit einem Kohlensäuregehalt von 0,32 Proc. oder 1656 cc im Liter wurde bei der Kundschaft noch ohne Klagen getrunken, unter dieser Grenze begannen aber schon die Anstände und Beschwerden.

Vergährungsgrad, Vollmundigkeit und Kohlensäurebindung der böhmischen Biere. Nach Thausing (Z. Bierbr. 1904, 16) sind die böhmischen Biere hoch vergohrene Biere, ihr Ausstossvergährungsgrad liegt nahe dem Endvergährungsgrad. Vollmundigkeit und die Fähigkeit, Kohlensäure zu binden, hängt also wohl nicht von der Menge, sondern von der Beschaffenheit des Bierextractes ab. Zwischen den beiden wichtigen Eigenschaften des Bieres besteht wahrscheinlich ein bestimmter Zusammenhang. Welche Körper, wenn sie auch nur in sehr geringen Mengen vorhanden sind, die Fähigkeit der Kohlensäureabsorption in besonders hohem Grade haben und welche in der bekannten angenehmen Weise auf unsere Geschmacksnerven reagiren, ist trotz der bisherigen Versuche noch nicht festgestellt.

Aus Hefe abgepresstes Bier hat nach Thausing (Z. Bierbr. 1904, 17) immer viel weniger Extract als das abgeschlauchte Bier. Z. B. betrug der Extractgehalt eines reifen Bieres 5,17 Proc. Extract, das von der Hefe sogleich abgepresste Bier aber hatte nur 3,81 Proc. und nach 8 Stunden nur 3,44 Proc. Extract. Ganz ähnlich verhält es sich mit dem Bier aus dem Fassgeläger. Hatte z. B. das abgezogene Bier 3,4 Proc. Extract, so hatte das ausgepresste nur 2,9 Proc.

Vollmundigkeit und Schaumhaltigkeit des Bieres bespricht Lintner (Z. Brauw. 1904, 785). Von einer edlen fettarmen Gerste mit normalem Eiweissgehalt wird man von vornherein eher ein gut schaumhaltiges, vollmundiges und kohlensäurereiches Bier erwarten dürfen als von einer fett- und eiweissreichen. Dass stark überwachsene Malze wenig schaumhaltende Biere liefern, ist bekannt. Die Ursache werden wir nicht nur in einem zu weitgehenden Abbau der Eiweisskörper, sondern auch in Veränderungen der Fettsubstanz zu suchen haben, welche deren Uebergang in die Würze begünstigen. Hohe Darrtemperaturen wirken anscheinend in demselben Sinne, ebenso zu hohe Maischtemperaturen und anhaltendes Kochen der Maischen. — Nach Windisch (W. Brauer. 1904 Nr. 16) werden Vollmundigkeit und Schaumhaltigkeit durch die Bierfilter stark beeinträchtigt.

Harztrübung im Bier steht nach H. Wik (Z. Brauw. 1904, 30) meist mit Bestandtheilen des Peches in Beziehung.

Filtration des Bieres. Nach G. Luff (Z. Brauw. 1904, 601) wird durch Filtration der Glanz des Bieres erhöht, die Hefezellen grösstentheils zurückgehalten. Dadurch ist dem Brauer Gelegenheit geboten, nicht nur jüngere Biere auszustossen, sondern auch hefetrübe Biere glanzfein abzufüllen. Bakterien passiren das Filter grösstentheils; ihre Entfernung kann aber nicht Aufgabe des Filters sein, sondern ist Sache der Befolgung aller bestehenden Vorschriften zur Verhütung von Infectionen in den Leitungen, Geschirren, der Hefe o. dgl. — Die Haltbarkeit der Biere, speciell die Zeit bis zum Auftreten von Satz oder Trübung, wird durch Filtration erhöht. — Sollen diese Vortheile dem Biere zu Gute kommen, so muss beim Filtriren folgendes beachtet werden: a) Die Masse ist immer im sterilen Zustande einzulegen und von Zeit zu Zeit durch ganz neue zu ersetzen. Gebrauchte Masse ist immer gleich zu waschen, wobei eine Temperatur von 70 bis 75° zur Tödtung der Wachstumsformen genügt. (Kochtemperatur, die zur Knotenbildung führen kann, wird nur bei neuer Masse nothwendig sein.) — b) Die Masse sollte gleich in die Rahmen gepresst und diese sofort eingelegt werden, weil im andern Falle bis zum Einlegen Infection eintreten kann. — c) Mehrtägiger Gebrauch derselben Einlage und jedesmaliges Durchdrücken von Wasser ist nicht rathsam; auf keinen Fall sollte Bier im Filter stehen bleiben. — d) Das Filter ist vor Gebrauch peinlichst zu reinigen, wozu sich Heisswasser nach vorhergegangener üblicher Reinigung am besten eignet. Bierstein lösende Desinfectionsmittel sind nicht zu empfehlen wegen der Gefahr von Metalltrübung.

Infection durch die Filtermasse. Wenn nach O. Fürnrohr (Z. Brauw. 1904, 879) die Filtermasse von allen Keimen, welche eine Infection herbeiführen können, befreit werden soll, so muss der Waschapparat die Filtermasse möglichst gut zertheilen, ohne dieselbe zu zerreißen oder zu verknoten. Ferner muss die Masse gleich nach dem Filtriren und nicht in zu grossen Mengen gewaschen werden. Nur dann ist eine Sterilität der Filtermasse bei 70° gewährleistet.

Pasteurisiren von Bier in Flaschen. Nach A. Busch (D. R. P. Nr. 150 085) werden die zur Aufnahme der Flaschen dienenden Kästen in entgegengesetzter Richtung durch einen Wasserstrom hindurch bewegt. Dabei wird das Wasser in der Mitte der Länge seines Laufes durch Dampfschlangen o. dgl. bis auf die erforderliche Temperatur erwärmt, so dass die in den Wasserstrom eintretenden kalten Flaschen mit angewärmten Wasser in Berührung kommen und allmählich in immer wärmeres Wasser gelangen, worauf sie nach Passiren der wärmsten Strecke des entgegengerichteten Wasserstromes wieder durch allmählich kälter werdendes Wasser befördert werden, um schliesslich in genügend abgekühltem Zustande den Apparat zu verlassen.

Sicherheitsverschluss für heisse Flüssigkeiten enthaltende Gefässe, insbesondere für mit heissem Wasser gefüllte Pasteurisirapparate. Nach V. Sichrist (D. R. P. Nr. 152 574) ist im Innern der Pasteurisirgefässe ein Schwimmer angeordnet, welcher unter Ver-

mittelung eines Winkelhebels eine geeignete Verriegelung der Gefässe derart beeinflusst, dass ein Oeffnen des Gefässraumes von aussen so lange verhindert wird, als Flüssigkeit in dem Raume vorhanden ist. Die jeweilige Stellung des Schwimmers wird durch einen Zeiger, welcher mittels eines über eine Rolle laufenden Zugseiles o. dgl. durch den Schwimmer bewegt wird, ausserhalb des Raumes angezeigt.

Vorrichtung zum Pasteurisiren von Bier in Flaschen von B. R. Voigt (D. R. P. Nr. 149 936) und Wicköler-Kupper-Brauerei (D. R. P. 150 086).

Herstellung von süssem Malzbier. Nach E. Riemen-schneider (D. R. P. Nr. 150 067) wird das zum Abziehen fertige Bier in der Würzpfanne oder in einem anderen offenen Gefäss, nachdem es einen Zusatz von Zucker erhalten hat, auf eine Temperatur von 38 bis 22° bei kühler Jahreszeit und auf eine solche von 48 bis 53° bei warmem Wetter gebracht, umgerührt und sogleich auf Flaschen oder Fässer gezogen.

Das Pichen der Transport- und Lagerfässer mit Pech-einspritzapparaten beschreibt E. Geith (Z. Brauw. 1904, 873). — Winke zur Vermeidung der Explosionsgefahr beim Pichen der Fässer bespricht Eitner (das. S. 498).

Amerikanische und europäische Biere untersuchte R. Wahl (Am. Brewer Rev. 1904, Sonderabdr.): siehe Tabellen S. 352 und 353.

Analysen Münchener Biere. Von den Bieren Nr. I bis VI während der Salvatorsaison 1903 ausgeschenkte Starkbiere aus Münchener Brauereien; Nr. VII bis IX auf dem Münchener Octoberfeste 1903 ausgeschenkte Märzenbiere; aus Münchener Brauereien Nr. I und XI bilden gewöhnliche dunkle, Nr. XII helles Münchener Lagerbier.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Scheinbarer Extractgehalt .	7,95	5,52	8,46	8,45	9,05	8,12	4,68	4,45	5,62	5,32	5,47	5,50
Wirklicher Extractgehalt .	9,60	7,39	10,53	10,38	10,85	10,01	6,83	6,77	7,62	6,80	7,05	6,95
Alkohol . . .	3,92	4,20	4,68	4,50	4,20	4,35	4,72	5,08	4,42	3,28	3,40	3,38
Zucker . . .	3,20	1,80	3,20	3,70	4,20	3,48	2,18	1,64	1,82	2,30	2,53	2,36
Stammwürze . .	16,98	15,40	19,24	18,78	18,59	18,15	15,77	16,43	15,96	13,10	13,55	13,36
Scheinbarer Ver-gährungsgrad .	58,20	61,10	56,02	55,00	51,30	55,30	70,32	72,91	64,80	59,40	59,61	58,87
Wirklicher Ver-gährungsgrad .	43,30	52,00	45,27	44,70	41,60	44,80	56,69	58,79	52,30	48,10	47,97	47,90
Gesamtsäureals Milchsäure .	0,15	0,18	0,23	0,18	0,18	0,26	0,20	0,22	0,18	0,19	0,19	0,19

Vergleich der Zusammensetzung von hiesigen reinen Malzbieren und importierten Lagerbieren.

Amerikanische Malzbiere	Pabst Brewing Co., Milwaukee		Northwestern Brewing Co., Chicago	
	Doppel	Bavarian	Malt Tonic	All-Malt
Gettelmann Milwaukee Dunkles Export				
Berghoff, Ft. Wayne, Salvator				
Anheuser- Busch, St. Louis				
American Brg. Co., St. Louis, Münchener				
Spec. Gewicht	1,0127	1,0253	1,0200	1,0230
Balling	3,18	6,32	5,00	5,76
Alkohol	3,95	4,31	3,81	3,09
Extract	4,97	8,32	6,51	7,14
Rohmalz	1,58	2,67	2,12	2,55
Vergärbare Zucker	0,336	0,932	0,714	1,13
Eiweiss	0,788	0,63	0,628	0,59
Phosphorsäure	0,085	0,085	0,100	0,080
lacture) e (Milch-	0,0036	0,0036	0,012	0,006
Wärme	0,068	0,064	0,072	0,063
Eiweiss in Proc. des Stamm- gehaltes	12,87	16,84	13,13	13,32
Eiweisskörper, geronnen bei zweitäglicher Eislagerung: mg im Liter	61,4	51,2	54,0	46,4
Schwebliche Säure: mg im Liter .	64,0	56,7	55,8	55,2
Wärme	36,7	49,1	50,2	52,5
Eiweiss in Proc. des Stamm- gehaltes	6,12	4,91	4,78	4,43
Eiweisskörper, geronnen bei zweitäglicher Eislagerung: mg im Liter	26	—	—	—
Schwebliche Säure: mg im Liter .	13,3	8,76	4	1,33

Importirte Lagerbiere	Bürgerliches Brauhaus Pilsen	Anton Dreher Michelob	Action-Brauerei Pilsen	Königl. Bayer. Hofbrauhaus Münchner	Erich Kochlbräu München	Pschorr Brauhaus München	Märzenbier Pschorr München	Hofbrauhaus Würzburg	Würzburger Bürgerliches Brauhaus	Importirtes Culmbacher Geo. Sandler
Spec. Gewicht . .	1,0145	1,0118	1,0137	1,0233	1,0184	1,0178	1,0174	1,0179	1,0149	1,0220
Balling. . .	3,63	2,95	3,43	5,83	4,60	4,46	4,35	4,48	3,73	5,60
Alkohol . . .	4,01	3,40	3,60	3,60	4,19	3,89	4,93	4,87	4,25	4,31
Extract . . .	5,43	4,53	5,08	7,45	6,51	6,23	6,56	6,44	5,68	7,44
Rohmaltose . .	1,46	1,54	1,36	2,50	1,92	1,81	1,77	1,94	1,72	2,53
Vergährbare Zucker	—	0,55	0,525	1,36	0,598	0,42	0,403	—	0,361	1,57
Eiweiss . . .	0,41	0,33	0,397	1,428	0,446	0,41	0,602	0,49	0,494	0,582
Phosphorsäure . .	0,080	0,060	0,100	0,075	0,080	0,075	0,090	0,075	0,080	0,094
Flüchtige Säure (Essigsäure) . .	0,006	0,0048	0,006	0,0072	0,0108	0,0108	0,0096	0,0132	0,0084	0,006
Nicht flüchtige Säure (Milchsäure) . .	0,054	0,027	0,054	0,045	0,054	0,054	0,054	0,054	0,045	0,054
Stammgehalt der Würze . . .	13,45	11,33	12,28	14,65	14,90	14,00	16,42	15,18	14,18	16,06
Vergährungsgrad . .	59,6	60,0	58,7	49,1	56,2	55,6	60,0	57,5	60,0	53,6
Endvergährungsgrad	—	64,8	62,9	58	60,1	58,5	62,4	—	62,5	63,4
Z : NZ = 100: . .	41,8	35,8	43,4	51,0	44,6	44,2	41,1	42,1	38,7	44,0
Eiweiss in Proc. des Stammgehaltes . .	3,05	2,45	3,23	2,92	3,00	2,93	3,67	3,28	3,24	3,62
Eiweisskörpergeronnen bei 2wöchentlicher Eislagerung: mg im Liter . .	32	—	—	—	21	10	—	—	18	19
Schweflige Säure: mg im Liter . .	nicht best.	6,8	6,8	4,6	2	5,4	5,4	nicht best.	6,7	11

	Pilsen Bürger- liches Brauhaus	Anton Dreher Michelob	Pschorr Bräu	Würz- burger Hofbräu	Gettel- mann	Berghoff
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
Gesamt- eiweiss . . .	0,41	0,33	0,41	0,494	0,788	0,83
Albumin ge- rinnb. durch Hitze . . .	0,0086	0,0069	0,0069	0,0086	0,017	0,137
Albumin ge- rinnb. durch Kälte . . .	0,0082	—	0,001	0,0018	0,0026	—
Albumosen . .	0,0794	0,0641	0,0941	0,0994	0,152	0,1563
Peptone . . .	0,142	0,099	0,119	0,125	0,248	0,253
Amide	0,180	0,160	0,190	0,26	0,371	0,47
Stammgehalt.	13,45	11,33	14,00	15,18	12,87	16,84
Eiweiss in Procent des Stammgehal- tes	3,05	2,45	2,93	4,37	6,12	4,91

Nürnberg er Biere wurden von der dortigen städtischen Unter-
suchungsanstalt untersucht:

16 dunkle Biere aus Nürnberger Brauereien.				
Gehalt in 100 g		niedrigster	höchster	mittlerer
Alkohol	2,84	3,96	3,40
Extract	5,2	6,73	6,11
Freie Säuren in cc Normalalkali	.	1,56	2,39	1,88
Mineralbestandtheile	0,18	0,23	0,20
Concentration der Stammwürze	.	11,51	13,86	12,90
Vergährungsgrad	47,95	59,15	52,58
Th. Extract auf 1 Th. Alkohol	. .	1,33	2,11	1,80

12 helle Biere aus Nürnberger Brauereien.				
Gehalt in 100 g		niedrigster	höchster	mittlerer
Alkohol	3,91	4,45	3,77
Extract	4,52	6,70	5,71
Freie Säuren	1,55	2,90	1,95
Mineralbestandtheile	0,19	0,26	0,21
Concentration der Stammwürze	.	12,24	13,79	12,80
Vergährungsgrad	47,85	65,47	55,9
Th. Extract auf 1 Th. Alkohol	. .	1,01	2,10	1,57

Oesterreichische Biere untersuchte G. Ewald (Z. Bierbr.
1904, 13); die höchsten und niedrigsten Werthe waren:

Bezeichnung			Concentration der Stammwürze °Blg.	Saccharometer-Anzeige des ent- kohlenäurten Bieres bei 14° R. ° Blg.	Gesamt-Extract in 100 g Bier		Von 100 g Extract der Stammwürze verblei- ben im Biere		Alkohol in 100 g Bier	Vergährungsgrad		Farbe in cc $\frac{n}{100}$ Jodlösung
					Maltose	Dextrin				wirklicher	schein- barer	
Biere aus böhmischen und mährischen Brauereien	Minimum	9,6	1,6	3,16	6,19	10,23	2,94	55,3	68,3	4,75		
	Maximum	12,3	3,9	5,41	13,48	20,21	4,25	68,6	84,8	8,80		
Biere aus nieder- und oberösterreichischen Brauereien Abzug (Schankbiere)	Minimum	9,4	2,9	4,20	10,99	18,28	2,34	49,0	60,8	6,00		
	Maximum	10,6	3,8	5,04	17,80	24,54	3,14	58,1	71,6	9,00		
Dgl. Lagerbiere	Minimum	11,3	2,6	4,30	7,99	15,23	3,03	59,5	48,3	4,50		
	Maximum	13,5	5,4	6,88	21,09	23,41	4,19	77,1	62,4	9,00		

Zur Herstellung von Braga oder Busa wird in Bessarabien in einen 6 hl fassenden Eisenkessel zu etwa $\frac{1}{3}$ des Inhaltes Wasser eingefüllt, aufgekocht und alsdann 1 Pud Hirse- oder Maismehl zugesetzt und 2 Stunden gekocht; darauf fügt man noch 2 Pud Hirsemehl und 1 Pud Maismehl hinzu und füllt den Kessel mit Wasser. Nach 24stünd. Stehen unter häufigem Rühren wird die Flüssigkeit in flachen Gefäßen abgekühlt und mit Brothefe versetzt. Nach vollzogener Gährung wird die Flüssigkeit teigartig und alsdann wird mit 6 hl kaltem Wasser aufgeführt und zum Schluss durch besondere Siebvorrichtungen geklärt. (Farmaz. Journ. 43, 861.)

Kwass, das Nationalgetränk der Russen, soll nach A. Stange (Farmaz. westen. 1904, 2) durch Gährung von Malzaufgüssen, oft mit Mehl, Brotresten u. dgl. gemischt gewonnen werden. Die Gährung wird so geführt, dass nur wenig Alkohol und mehr Säure gebildet wird; namentlich ist dies Milchsäure. Hierauf beruht auch der diätetische Werth eines einwandfreien Kwass.

Analysen von 3 Sorten sog. Flaschenkwass ergaben:

	I. zu 10 Kop.	II. zu 5 Kop.	III. zu 3 Kop.
Extract	4,8 bis 6,1	3,7 bis 3,8	2,4 bis 2,5
Flüchtige Säure (als Essig- säure berechnet)	0,035 „ 0,045	0,02 „ 0,03	0,015 „ 0,019
Milchsäure	0,23 „ 0,40	0,29 „ 0,31	0,21 „ 0,24
Asche	0,11 „ 0,12	0,09 „ 0,10	0,08 „ 0,09
Alkohol	0,90 „ 1,20	0,7 „ 0,9	0,50 „ 0,60
Zucker (Glykose).	—	1,8 „ 0,9	—

Gegohrene afrikanische Getränke untersuchte H. van Laer (Z. Bierbr. 1904, 448). Massanga ist ein weiniges Getränk aus dem Saft des Zuckerrohres, hergestellt von den Eingebornen am oberen Kongo mit primitiven Behelfen, und dann an einem dunklen Orte der Selbstgährung überlassen, nachdem es je nach Bedarf mit Wasser verdünnt worden war. Es entsteht ein süßes, schwach prickelndes, unklares Getränk, das in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt, nach 12 bis 24 Stunden stark moussirt, aber rasch sauer wird. Die Analyse eines alten Musters ergab im Liter:

Extract	14,72 g
Alkohol	25,00 „
Mineralstoffe	1,656 „
Flüchtige Säuren als Essigsäure	2,4 „
Fixe Säuren als Milchsäure	9,3 „

Malafu, aus dem Saft der Oelpalme (*Elaïs guineensis*), der durch Einschnitte in den Baum und Auffangen in Flaschenkürbissen gewonnen wird. Es ist ungefärbt, opalisierend und enthält im Liter:

Trockenextract	16,86 g
Alkohol	38,2 „
Mineralstoffe	2,9 „
Flüchtige Säuren als Essigsäure	4,2 „
Fixe Säuren als Milchsäure	9,99 „
Eiweiss	7,20 „

Das am Kongo einheimische Bier könnte bei richtiger Herstellung eine wichtige Rolle als stimulirendes Getränk in der Ernährung des Negers bilden. Das dazu verwendete Rohmaterial ist gewöhnlich Hirse und Sorgho, deren Zusammensetzung folgt:

	Sorgho	Hirse
Wasser	11,04 Proc.	10,46 Proc.
Asche	1,92 „	1,23 „
Stärke	62,11 „	66,34 „
Eiweiss	12,86 „	9,91 „
Fett	2,44 „	3,85 „
Cellulose	5,45 „	6,51 „
Unbestimmt	4,18 „	1,70 „

Sorgho dient zur Herstellung des „Tokko“, der Sakarras. Man quillt das Korn ein, lässt ankeimen, trocknet dieses so gewonnene Malz an der Sonne, zerkleinert dann mit etwas Wasser in Holzgefäßen, kocht dann eine Art Maische in Thontöpfen mit Wasserzusatz. Nach dem Abkühlen wird dieselbe 24 Stunden der spontanen Gährung überlassen. Mit der Hirse wird ebenso verfahren. Das daraus resultierende bierartige Getränk ist unter dem Namen „Dollo“, „Pombe“, „Pundo“ in ganz Centralafrika bekannt. — Die Matabele füllen Thongefäße zum Theile mit Wasser an, geben dann geschrotete Hirse, Sorgho oder Mais hinein

und kochen auf. Nach dem Abkühlen wird von selbst angähren gelassen. Nach 24 Stunden langsamer Gährung gibt man noch etwas gemälzten Sorgho dazu. Die Gährung wird dann stürmisch. Nach 3 Tagen wird über ein feines Bastgewebe filtrirt und das Bier ist fertig. Der Geschmack ist sauer und prickelnd und ähnelt mit Wasser verdünntem Cider. — Ein untersuchtes Muster von „Pundo“ besteht aus einem abgesetzten Teige geschroteter Hirse und einer darüber stehenden gelben, sauren Flüssigkeit von eigenartigem Geruch und folgender Zusammensetzung im Liter:

Trockenextract	31,87 g
Alkohol	31,12 „
Eiweiss	5,69 „
Essigsäure	0,36 „
Milchsäure	1,67 „

Zur Herstellung des Kaffernbieres mälzen die Matabele von Bulawayo so, dass sie die geweichte Hirse in Säcken oder zwischen Decken keimen lassen, welche im Winter durch warme, dazwischen gelegte Steine auf der nothwendigen Temperatur erhalten werden.

Zur Herstellung alkoholfreier gegohrener Getränke wird nach O. Mierisch und O. Eberhard (D. R. P. Nr. 149 342) Würze mit Pilzen der Gattung *Sachsia* vergohren.

Nach dem fernerem D. R. P. Nr. 151 123 wird sterile Malzwürze oder steriler Fruchtsaft durch Zusatz von Reinculturen von Milchsäurebakterien bei etwa 45 bis 50° gesäuert, bis etwa 1 Proc. Säure gebildet ist. Die Flüssigkeit wird alsdann sterilisirt und der Ueberschuss der Milchsäure mittels kohlensauren Alkalis so weit abgestumpft, dass etwa 0,2 Proc. in dem Getränk verbleibt. Schliesslich kann man das Product in bekannter Weise noch mit Kohlensäure durch Einleiten oder Einpressen anreichern. (?)

Untersuchungsverfahren. Zur Probenahme von Gerste und Malz empfiehlt F. Eckhardt (Z. Brauw. 1904, 325) einen Probestecher.

Die Gerstenbewerthung nach Haase bespricht K. Bub (B. Brauer. 1904, 111). Haase benutzt zur Beurtheilung der Gersten nur die Keimfähigkeit, den Eiweissgehalt, den Wassergehalt, die Sortirung, den Geruch und die Druschbeschädigung; als Grundlage nimmt er einen Eiweissgehalt von 7 bis 10 Proc., eine Keimfähigkeit von 95 Proc., eine Sortirung (I und II) von 96 bis 100 Proc. und einen Wassergehalt von 15 Proc. an. Darnach ist eine Gerste, die den Bedingungen entspricht, deren Eiweissgehalt vor allem nicht über 10 Proc. steigt, für Brauereizwecke geeignet. — Es ist im Allgemeinen richtig, dass eine eiweissarme Gerste sich leichter vermälzen lässt und auch meist höhere Ausbeuten liefert, aber für alle Fälle ist dies doch nicht zutreffend.

Gerstenbonitierung bespricht G. Haase (Z. Brauw. 1904, 330); R. Wahl (Amer. Brew. Rev. v. 1. März 1904) ist anderer Ansicht.

Die Bestimmung des Mürbigkeitsgrades von Darrmalz durch Aussieben eines Schrotes und Bestimmung des Mehl-antheiles nach Vogel ist nach Untersuchung von G. Bode (Z. Bierbr. 1904, 413) bei verschiedenem Wassergehalt des Malzes unzuverlässig.

Malzanalysen, besonders die Extractbestimmung bespricht A. Hunicke (J. Amer. 26, 1211).

Extractbestimmungen in Gersten. Nach A. Reichard und G. Purucker (Z. Brauw. 1904, 346) werden 2 g Diastase von Merck zur Zertheilung der sich bildenden Knöllchen mit etwa 45 bis 50° warmem Wasser in einer Reibschale fein zerrieben und dann mit Wasser über Nacht stehen gelassen. Für den Versuch wird die Diastasemischung mit Wasser auf 100 g gebracht und vor jedesmaligem Gebrauche umgerührt. Der Feuchtigkeitsgehalt der Diastase muss bekannt sein. — Zur Bestimmung der coagulirbaren bez. nicht in Lösung gehenden Antheile der Diastase werden 2 g durch Zugabe von Wasser im Maischbecher auf 100 g gebracht und $\frac{1}{2}$ Stunde bei 45° gehalten, sodann wie beim Maischprocess auf 70° gebracht, 1 Stunde dabei stehen gelassen, abgekühlt, wieder auf 100 g gebracht und filtrirt. Vom Filtrat bestimmt man das spec. Gew. und erfährt dadurch die Extractmenge, welche, als von der Diastase herrührend, von der gefundenen Menge Gerstenextract in Abzug zu bringen ist. Darrmalzauszug: 200 g helles Darrmalz werden geschroten und mit 800 cc Wasser 6 bis 8 Stunden unter öfterem Umrühren stehen gelassen, dann durch ein Tuch ausgepresst, bis zum Klarwerden filtrirt und dann das spec. Gew. bestimmt. — Grünmalzauszug: Eine grössere Menge Grünmalz wird auf einer Horde bei 50 bis 65° getrocknet und in den schrotbaren Zustand gebracht, dann wie beim Darrmalzauszug weiter behandelt. — Die Resultate der ausgeführten Versuche sind in Schaulinien angegeben.

Extractbestimmungen in Gersten. Nach G. Merz und C. Sponholz (Z. Brauw. 1904, 6 u. 63) werden in geeigneten Glasbechern in doppelter Anstellung je 50 g zu feinstem Mehle gemahlene Gerste mit 400 cc Wasser eingeteigt, etwa 0,5 cc von dem vorher abgewogenen, 100 g betragenden Diastaseauszuge zugegeben, langsam unter stetem Umrühren ins Kochen gebracht und 10 Minuten gekocht; hierauf wird auf 78 bis 80° abgekühlt, noch 1 cc der Diastaselösung zugegeben, 10 Minuten stehen gelassen und dann 12 Capillartröpfchen 33 proc. NaOH oder eine entsprechende Menge Normalnatronlauge zugefügt, wieder zum Kochen gebracht und 20 Minuten unter Ergänzung des verdampfenden Wassers gekocht. Dann kühlt man auf 50° ab, fügt 12 Capillartröpfchen HCl (spec. Gew. 1,124) und den Rest des noch

etwa 98 cc betragenden Diastaseauszuges zu, der am wirksamsten durch Ausdarren von Grünmalz im Laboratorium bei 31° und 12stündigem Extrahiren mit Wasser im Verhältniss 1:2 hergestellt wird; steigert hierauf die Temperatur langsam auf 70°; bei dieser Temperatur wird bis zur Verzuckerung gehalten, sodann auf 17,5° abgekühlt, zu 650 g (500 Wasser, 100 Diastaselösung, 50 Gerste) aufgefüllt und filtrirt. Im klaren Filtrate wird das spec. Gew. piknometrisch bestimmt und der Extract nach bekannter Weise berechnet, wobei der dem spec. Gew. der Salzlösung entsprechende Proc.-Gehalt (für 500 cc = 0,1) mit dem Diastaseextract in Abrechnung zu bringen ist. Diese abzuziehende Extractzahl wird in der Weise bestimmt, dass 100 g des filtrirten Malzauszuges in einem Becherglase zur Coagulirung der Eiweissstoffe für sich mitgemaischt und dann mit Wasser auf das ursprüngliche Gewicht gebracht werden. Vom Filtrate wird das spec. Gewicht piknometrisch bei 17,5° bestimmt und in Ballingstabelle aufgeschlagen.

Zur Orientirung über den Eiweissgehalt der Gerste empfiehlt P. Lindner (W. Brauer. 1904) die Pappenheim'sche Triacidlösung.

Zur Bestimmung der Malzausbeute empfiehlt Th. Langer (Z. Bierbr. 1904, 17) die Heranziehung des Schrotes der Praxis.

Das Maischbad von K. Scholvien (Chemzg. 1904, 621) dient zum Vermaischen der Malze bei der Extractbestimmung und gestattet die gleichzeitige Verarbeitung von 8 Proben.

Zur Malzanalyse empfiehlt A. Schifferer (Z. Brauw. 1904, 585), einen Gährversuch mit dem Malzauszug.

Hilfstabellen zur raschen Berechnung des ursprünglichen Extractgehaltes der Bierwürze geben P. Lehmann und H. Stadlinger (Z. anal. 1904, 679).

Die Verwendung des Polarimeters bei der Untersuchung enzymatischer Producte empfiehlt A. Pollak (Z. Bierbr. 1904, 3).

Statistik.

Im deutschen Reiche wurden geerntet:

	1903	1902
Weizen	3 555 064 t	3 900 396 t
Winter-Spelz	447 982 „	483 121 „
Roggen	9 904 493 „	9 494 150 „
Sommer-Gerste	3 323 639 „	3 100 227 „
Hafer	7 873 385 „	7 467 250 „
Kartoffeln	42 901 530 „	43 462 393 „
Davon gesunde	40 310 599 „	40 721 464 „

Biererzeugung im deutschen Brausteuergebiet einschl. Luxemburg.

	Im Betrieb gewesene Brauereien	Verbrauch an steuerpflichtigen Braustoffen in den Bierbrauereien in hk (à 100 k)										Biererzeugung in den Bierbrauereien	
		Getreide			Malzextraktstoffe				Sonstige Malz- extrakt- stoffe	ober- gähriges Bier hl	unter- gähriges Bier hl		
		Geschrot. Gersten- malz	Geschrot. Weizen- malz	Sonstiges Getreide	Reis	Stärke, Stärke- mehl u. Dextrin	Zucker aller Art	Sirup aller Art					
Ostpreussen	156	234 816	682	107	5 059	—	1 641	1360	875	292 242	954 702		
Westpreussen	91	136 132	204	—	2 959	—	1 213	81	426	120 691	649 581		
Brandenburg	558	1 188 201	139 033	71	2 387	—	14 750	1579	6 286	2 040 154	4 748 884		
Pommern	188	139 813	603	—	8 062	—	771	119	562	80 465	764 827		
Posen	131	93 795	8 412	—	861	—	251	21	727	172 364	450 741		
Schlesien	602	572 505	392	—	1 510	—	854	41	3 127	757 767	2 588 898		
Prov. Sachsen	422	427 955	3 481	3162	1 926	—	2 321	93	1 237	325 941	2 234 144		
Schleswig-Holstein	416	274 203	30	5	2 800	—	1 629	59	539	197 442	1 470 576		
Hannover	306	296 696	1 837	—	10 561	—	2 401	42	787	135 298	1 611 363		
Westfalen	731	699 552	9	—	6 258	—	261	—	53	71 349	3 594 045		
Hessen-Nassau	197	432 235	115	—	3 474	—	393	—	25	5 969	2 246 067		
Rheinland	693	986 657	13	729	22 600	—	3 224	—	381	830 871	4 769 769		
Hohenzollern	168	29 265	—	—	714	—	—	—	—	974	144 633		
Preussen	4659	5 456 825	154 761	4074	69 171	—	29 709	3395	15 025	5 031 527	26 227 730		
Sachsen	586	761 001	243	525	334	—	1 931	9	3 352	758 978	4 019 565		
Hessen	123	314 479	—	—	1 029	—	1	—	1	—	1 629 219		
Mecklenburg	225	75 954	94	—	462	—	533	10	225	92 485	396 077		
Thüringen	575	487 465	139	—	758	—	334	—	303	125 070	2 470 121		
Oldenburg	63	37 792	—	—	—	—	31	0	13	24 611	191 639		
Braunschweig	57	108 413	95	—	231	—	229	6	173	22 774	592 339		
Anhalt	60	89 390	127	—	24	—	604	18	355	57 602	440 263		
Lübeck	20	18 707	25	—	—	—	101	—	118	29 957	86 428		
Bremen	14	66 700	—	—	779	—	1 636	—	144	12 091	354 199		
Hamburg	22	134 745	140	—	2 588	—	1 867	34	1 113	118 394	679 525		

Verbrauch steuerpflichtiger Braustoffe und Biergewinnung im Brausteuergesetz.

Rechnungs- jahre: 1. April bis 31. März	Verbrauch an steuerpflichtigen Braustoffen in hl						Zu 1 hl Bier aller Sorten wurden durch- schnittlich nebenein- ander verwendet		
	Getreide		Malzersatzstoffe				Getreide und Reis	Malz- ersatzstoffe	
	im Ganzen	Hierunter geschrote- tes Gersten- malz	im Ganzen	Hierunter		k			k
				Reis	Zucker aller Art				
1885	4 875 006	4 733 616	30 450	6 547	16 175	2319	20,09	0,10	
1890	6 306 244	6 127 897	93 653	32 592	46 654	2077	19,64	0,19	
1895	7 029 267	6 824 808	119 382	75 782	28 551	1757	18,83	0,12	
1896	7 118 439	6 914 923	121 055	75 957	29 576	1558	18,76	0,12	
1897	7 590 880	7 380 322	142 067	93 669	31 732	1474	18,65	0,12	
1898	7 644 366	7 444 983	157 596	102 254	36 720	1606	18,33	0,13	
1899	7 810 734	7 619 275	157 668	98 090	42 123	1516	18,30	0,14	
1900	8 007 273	7 811 851	149 809	89 673	42 112	2009	18,10	0,13	
1901	7 964 661	7 782 839	149 620	87 371	42 671	2013	17,88	0,14	
1902	7 458 086	7 297 168	134 435	76 139	39 492	2842	17,84	0,14	
1903	7 711 694	7 551 471	136 646	75 376	36 976	2472	17,96	0,14	
							36 754 964	6 467 529	
							37 087 105	6 273 489	

Vergleichende Zusammenstellung der Gesamt-Einnahmen vom Bier in den deutschen Steuergebieten.

Rechnungs- jahre: 1. April bis 31. März	Steuergebiete					Auf den Kopf der Bevölkerung kommen an Bierabgaben						
	Brausteu- gebiet	Bayern	Württem- berg	Baden	Elsass- Loth- ringen	zusammen	im Brau- steuer- gebiet	in Bayern	inWürt- temberg	in Baden	in Elsass- Lothringen	Ueber- haupt
1000 Mark												
1885	22 098,1	30 082,2	7021,2	4116,3	1561,5	64 879,3	0,62	5,56	3,52	2,57	1,00	1,41
1890	80 239,7	30 898,2	8653,0	5527,1	2303,9	77 616,9	0,79	5,54	4,25	3,38	1,44	1,57
1895	34 633,4	33 794,3	9179,9	6240,6	3193,3	87 041,5	0,86	5,85	4,41	3,68	1,95	1,67
1896	85 376,5	34 008,1	8863,8	7170,7	3059,5	88 473,6	0,85	5,81	4,21	4,14	1,86	1,67
1897	87 392,6	35 629,9	9350,5	6521,9	3145,3	92 040,2	0,89	6,01	4,42	3,71	1,89	1,71
1898	37 929,1	36 136,1	9109,1	7753,2	3437,8	94 365,3	0,89	6,02	4,26	4,35	2,04	1,73
1899	39 009,4	36 023,8	9111,7	8211,8	3584,3	95 941,0	0,90	5,93	4,23	4,56	2,12	1,73
1900	40 273,6	36 088,2	8467,1	8030,0	3548,2	96 407,1	0,91	5,87	3,91	4,33	2,07	1,72
1901	40 414,0	35 905,6	8690,1	7676,4	3584,0	96 270,1	0,90	5,77	3,98	4,07	2,07	1,69
1902	38 008,0	34 520,8	8733,0	7812,6	3637,3	92 711,7	0,83	5,47	3,95	4,08	2,08	1,60
1903	39 033,9	33 854,0	8571,0	7648,2	3378,0	92 985,1	0,84	5,29	3,84	3,94	2,20	1,58

Bayern.

Kalen- der- jahr	Braunbierbrauerei			Weissbier- brauerei	Gesamt- Bier- erzeugung
	Zahl der Brauereien	Malz- verbrauch	Bier- erzeugung	Bier- erzeugung	
		hl	hl	hl	hl
1903	10 295	7 068 080	17 189 591	170 031	17 359 622
1902	10 819	7 191 551	17 185 089	176 174	17 361 263

Bierverbrauch in den deutschen Steuergebieten und im Zollgebiet.

Rechnungs- jahre: 1. April bis 31. März	Bier- gewinnung	Einfuhr	Ausfuhr	Muthmaasslicher Verbrauch	
				überhaupt	auf den Kopf der Bevölkerung
				1000 hl	l

1. Brausteuergebiet.

1885	24 291	1102	914	24 479	69,0
1890	32 279	1868	378	33 769	87,8
1895	37 733	2362	375	39 720	97,1
1896	38 356	2404	350	40 410	97,4
1897	41 436	2476	339	43 573	103,3
1898	42 269	2512	322	44 459	103,8
1899	43 209	2654	358	45 505	104,4
1900	44 734	2585	372	46 947	106,0
1901	45 041	2451	400	47 092	104,8
1902	42 226	2340	374	44 192	96,7
1903	43 864	2435	424	45 375	97,7

2. Bayern.

1885	12 665	40	1381	11 324	209,1
1890	14 427	52	2147	12 332	221,2
1895	16 034	59	2472	13 621	235,8
1896	16 206	61	2543	13 724	234,8
1897	16 982	62	2583	14 461	243,5
1898	17 455	69	2646	14 878	247,6
1899	17 739	71	2768	15 042	247,5
1900	17 944	72	2882	15 134	246,1
1901	17 818	68	2646	15 240	244,8
1902	17 361	68	2613	14 816	231,6
1903	17 360	69	2588	14 841	231,9

3. Württemberg.

1885	2 879	49	58	2 870	143,8
1890	3 508	78	64	3 522	173,0
1895	3 885	106	62	3 929	188,9
1896	3 795	101	67	3 829	183,1
1897	4 100	101	79	4 122	194,8
1898	4 069	104	90	4 083	191,2

Rechnungs- jahre : 1. April bis 31. März	Bier- gewinnung	Einfuhr	Ausfuhr	Muthmaasslicher Verbrauch	
				überhaupt	auf den Kopf der Bevölkerung
1000 hl				l	
1899	4 128	111	100	4 139	192,2
1900	3 877	108	100	3 885	179,6
1901	4 018	112	99	4 026	184,2
1902	3 792	116	98	3 810	172,4
1903	3 752	120	100	3 772	168,9

4. Baden.

1885	1 244	111	88	1 267	79,2
1890	1 679	175	166	1 688	108,9
1895	1 914	185	199	1 900	110,5
1896	2 192	211	217	2 186	126,1
1897	2 741	209	226	2 724	154,8
1898	2 947	229	252	2 924	164,2
1899	3 095	244	248	3 091	171,6
1900	2 974	253	239	2 988	161,2
1901	2 964	246	224	2 986	158,4
1902	2 967	260	239	2 988	156,1
1903	3 045	266	257	3 054	157,2

5. Elsass-Lothringen.

1885	691	176	167	700	44,7
1890	837	264	80	1 021	63,7
1895	997	325	30	1 292	78,8
1896	937	319	21	1 232	74,8
1897	964	330	27	1 267	76,0
1898	1 058	357	30	1 385	82,3
1899	1 128	352	30	1 450	85,7
1900	1 106	347	28	1 425	83,1
1901	1 117	338	22	1 433	82,7
1902	1 148	328	16	1 460	83,4
1903	1 222	351	17	1 556	88,1

6. Deutsches Zollgebiet. (Einschl. Luxemburg.)

1885	41 857	111	1249	40 719	88,0
1890	52 830	229	626	52 433	105,9
1895	60 695	547	647	60 595	115,8
1896	61 621	561	664	61 518	116,0
1897	66 378	576	648	66 306	123,0
1898	67 968	568	625	67 911	124,2
1899	69 500	631	682	69 449	125,0
1900	70 857	564	802	70 619	125,1
1901	71 157	598	760	70 995	124,1
1902	67 699	581	794	67 486	116,0
1903	68 952	693	819	68 826	116,5

Bierproduction in Oesterreich.		
Kronland		
	1903	1902
Niederösterreich	3 596 474 hl	3 572 786 hl
Oberösterreich	1 124 410	1 113 305
Salzburg	407 203	338 330
Steiermark	950 168	921 575
Kärnten	230 000	239 275
Krain	75 849	67 002
Oesterr.-illyr. Küstenland	65 280	71 450
Tirol und Vorarlberg	456 345	437 652
Böhmen	8 712 797	9 032 561
Mähren	1 945 588	1 947 289
Schlesien	420 556	420 596
Galizien	1 147 597	1 079 359
Bukowina	128 922	119 189
Bosnien und Herzegowina	64 433	52 863
	19 325 622 hl	19 463 232 hl
Ungarn	1 316 678	1 223 191

Bierproduction in Oesterreich-Ungarn.

Jahr	Zahl der im Betriebe gewesenen Brauereien	Bier- erzeugung hl	Jahr	Zahl der im Betriebe gewesenen Brauereien	Bier- erzeugung hl
1855	2811	5 712 720	1894	1779	18 351 777
1860	2824	7 604 730	1895	1747	19 448 993
1865	2707	8 316 290	1896	1725	20 346 332
1870	2420	9 443 240	1897	1662	20 823 333
1875	2272	12 051 650	1898	1602	21 035 689
1880	2073	10 699 462	1899	1580	21 291 967
1885	1902	18 052 728	1900	1526	21 546 679
1890	1761	14 882 407	1901	1483	21 312 988
1891	1724	15 058 125	1902	1456	20 686 423
1892	1694	16 854 563	1903	1436	20 642 298
1893	1667	17 511 664			

Spiritus.

Aus stehenden Strahlapparaten zusammengesetzte Mischvorrichtung für Maische von M. Diehl (D.R.P. Nr. 152 367).

Trockenkartoffeln für Spiritus. Nach G. Heinzelmann (Z. Spirit. 1904, 35) wird das Dämpfen von Trockenkartoffeln analog dem Dämpfen von Mais ausgeführt; voraussichtlich ist ein Rührwerk im Henze erforderlich, weil sich die verkleisterten Kartoffeln leicht zusammenballen.

Entschaler in der Kartoffelbrennerei. Nach G. Foth (Z. Spirit. 1904, 367) ist für kleinere Brennereien mit einer Jahresproduction von 200 bis 250 hl reinen Alkohols der Nutzen eines Entschalers gleich Null zu setzen. Für grössere Brennereien, die jährlich 5000 hl Bottichraum bemaischen, wird sich der Nutzen eines Entschalers jährlich auf etwa 200 Mk. belaufen, und bei 9000 hl Maischraum wird man auf 475 bis 500 Mk. Gewinn rechnen können.

Die Säuerung der Maischen wird nach Johnson (J. Feder. Brew. 1904, 1) durch ein proteolytisches Enzym bewirkt. Beim Stehen einer 10proc. Malzmaische wurden auf 100 cc n/10-Alkali gebraucht:

	40°	50°	60°	70°
Malz } 1/2 Stunde	7,6	8,8	11,4	9,4
Malz } 6 Stunden	13,4	13,8	12,0	9,4
Malz und Chloroform, 6 Stunden .	13,4	—	—	—
Malz, Chloroform und Milchsäure- cultur, 6 Stunden	13,4	—	—	—
Malz und Milchsäurecultur, 6 Stunden	32,8	—	—	—

Wäre die Säurezunahme durch die Thätigkeit der Bakterien veranlasst, so müsste Chloroform, welches die Thätigkeit der Bakterien hindert, die Säurebildung unterdrücken. Das zeigt auch der Versuch mit den zugesetzten Milchsäureculturen; diese bewirkten eine ganz ausserordentliche Säurezunahme, bei Zusatz von Chloroform unterblieb diese aber.

Zur Verbesserung der Maisch- und Gährführung erhält nach R. Kusserow (D. R. P. Nr. 152 136) das Maisch- oder Nachschwänzwasser oder auch die Maische selbst einen Zusatz von unterschwefligsauren Salzen. Die Anwendung dieser Salze kann zu jeder Zeit während des Maischvorganges geschehen, und zwar als Zusatz zum Maischwasser bei Beginn des Maischens, als Zusatz zur Maische nach Beendigung der Verzuckerung, ferner als Zusatz zum Nachschwänzwasser beim Auslaugen der Treber im Läuterbottich. In allen Fällen tritt dieselbe Wirkung wie bei Anwendung von Eisenoxydulverbindungen ein: Die Maischen werden dünnflüssiger, sie gähren schneller und geben in Folge besserer Aufschliessung des Maischgutes höhere Alkohol- und auch Hefenerträge. Ferner wird das Läutern ein schnelleres, weil der schlammige Oberteig von den Trebern verschwindet und diese lockerer werden.

Gähr- und Hefefortzuchtungsverfahren. Nach J. Schneible (D. R. P. Nr. 153 118) wird die erste oder Haupt-Gährung in einem geschlossenen Gefäss ohne Anwendung innerer Kühlvorrichtungen ausgeführt, bis die Temperatur ihren höchsten Grad erreicht und die tote Hefe, die klumpige Hefe und fremde Stoffe aus der Flüssigkeit abgeschieden sind. Hierauf führt man die Flüssigkeit, welche die wirksame Hefe suspendirt enthält, in ein anderes geschlossenes Gefäss über und lässt sie darin gleichfalls ohne Anwendung innerer Kühlvorrichtungen etwa 2 Tage gähren, bis sich während dieser zweiten Gährung eine genügende Menge Hefe abgeschieden hat. Danach entfernt man die Flüssigkeit unter Belassung der abgesetzten Hefe in dem zweiten Gefäss und führt weitere zu vergärende Flüssigkeit in dieses Gefäss ein.

Milchsäurebacillen in Getreidemaichen. Nach W. Henneberg (Z. Spirit. 1904, 83) wachsen und säuern sämtliche geprüfte 17 Milchsäurebacillenarten bei Gegenwart der Hefe bei 27,5 bis 30°. Der Culturmilchsäurebacillus (B. Delbrücki) säuert bei dieser Temperatur

nur wenig. Die Bacillen, welche in Maische keine Gährung (Alkohol, Kohlensäure, Essigsäure) hervorrufen, schaden der Hefe nicht. Es sind dies *B. Delbrücki*, *Beijerincki*, *Listeri*, *Wortmanni*, *Leichmanni* I, *cucumeris fermentati*, *Bacillus* I (= *Beijerincki*?), *Bacillus* III (= *Leichmanni* III) u. s. w., also nicht schädliche Arten. In manchen technischen Betrieben könnten einige dieser Arten geeigneter sein als *B. Delbrücki*, der viel höhere Temperaturen verlangt. In der Brennerei und Hefefabrik wird man zweckmässig nur letzteren anwenden, da bei der geringeren Temperatur (27,5 bis 30°) die übrigen Arten zu viel Concurrenten haben (schädliche Milchsäurebacillen, Essigsäurebakterien, Buttersäurebacillen, Hefen u. s. w.). Die Arten, welche flüchtige Säure bilden (zugleich auch Alkohol und Kohlensäure), lähmen durch diese die Hefe, also auch die Vergährung sind schädliche Arten. Es gehören hierzu *B. Hayducki*, *Buchneri*, *Wehmeri*, *brassicae fermentatae*, *panis fermentati*, *Saccharobacillus pastorianus*, *S. p. var. berolinensis*, *Bacillus* IV und *Bacillus* V (= *Wehmeri*?). Solche Arten wurden auch öfters in schlecht vergärenden Kartoffelmaischen nachgewiesen und sind sicherlich häufige Schädlinge. Die Hemmung der Hefegährung ist um so stärker, je grösser die Menge der flüchtigen Säure ist, besonders stark also durch *B. Hayducki*, *B. panis fermentati* und *B. brassicae fermentatae*. — Geschwächte Schädlinge werden von der zu gleicher Zeit zugesetzten Hefe unterdrückt. Ist die Hefe in kräftiger Gährung, so kommen die nachträglich zugesetzten ungeschwächten Schädlinge nicht auf. Dieser Fall tritt in der Praxis bei nachträglicher Infection der Maische ein. — Werden ungeschwächte Bacillen und Hefe zu gleicher Zeit in Maische gebracht, so entwickeln sich beide in den ersten 24 Stunden kräftig. Nach dieser Zeit bleibt aber die Säuremenge fast constant, wahrscheinlich weil dann der Zucker fehlt, vielleicht auch weil der Alkohol lähmt. Eine Ausnahme machte *Bacillus* IV, dessen Säure weiter zunimmt, weil er die Hefe durch seine flüchtige Säure zu schwächen im Stande ist. Manche schädliche Arten, wie *B. Buchneri*, werden von der Hefe aber fast gänzlich unterdrückt. — Wird in der Praxis eine inficirte Hefe in die Maische gebracht (Schädlinge und Hefe gleichzeitig), so tritt eine Lähmung der Hefe, eine schlechte Vergährung ein. — Wenn die Hefe erst nach 1 Tag der gesäuerten Maische zugesetzt wird, so säuern die Bacillen nicht nur weiter, sondern in erhöhtem Grade. 9 Bacillenarten hatten nach weiteren 24 Stunden mehr Säure gebildet als in der Controle ohne Hefe. Bei 4 Bacillenarten ist auch die schliessliche Säuremenge in diesem Falle grösser als in den Versuchen ohne Hefe. Die Bacillen säuern also, wie wenn sie sich der Hefe erwehren wollten, mit erhöhter Kraft. Nach früheren Untersuchungen regt 1 bis 3 Proc. Alkohol die Säurebildung an, was auch wohl hier die Ursache dieser für die Bacillen so zweckmässigen Erscheinung sein dürfte. In der Praxis säuert man bekanntlich das Hefegut erst 24 bis 48 Stunden, bevor man die Hefe hinzusetzt. Hat man viele schädliche Bacillen in der sauren Maische, oder sogar mit solchen gesäuert (wenn spontan oder ohne kräftigen *B. Delbrücki* Zusatz, oder bei zu niedriger Temperatur

gesäuert wurde), dann würden die genannten Verhältnisse in der Praxis eintreten. Die Hefe wird jetzt noch mehr geschwächt als im obigen Fall (inficirte Hefe). — B. Hayducki entwickelte ohne Anwesenheit von Hefe keine flüchtige Säure. Weitere Untersuchungen haben aber gezeigt, dass dies nicht Regel ist. — Es ist kein wesentlicher Unterschied festzustellen gewesen, wenn viel oder nur wenig Bacillen zugleich mit der Hefe eingimpft wurden.

Die Vorrichtung zur selbstthätigen Regelung der Temperatur in gährenden Maischen und Würzen von Rougemont besteht nach G. Foth (Z. Spirit. 1904, 227) aus einem sehr empfindlichen Thermometer und einem von diesem Thermometer auf elektrischem Wege bethätigten Ventil, welches in die zu der Kühlschlange des Gährbottichs führende Wasserleitung eingeschaltet wird.

Schwer vergärbare Kartoffeln. Nach G. Heinzelmann (Z. Spirit. 1904, 193) kann man Brennereileitern den Rath ertheilen, dass sie bei schlechten Vergährungen bei einzelnen Kartoffelsorten die Kartoffeln möglichst schwach dämpfen und dann die vergohrenen Maischen auf etwa noch vergärbare Zuckermengen untersuchen. Ist in der vergohrenen Maische nach beendeter Gährung noch genügend Diastase vorhanden, so wird auch die grösstmögliche Menge Spiritus erzeugt sein. Es kann allerdings aber auch der Fall eintreten, dass die Hefe schon früher, als bis aller Zucker vergohren ist, ihren Dienst einstellt; geschieht dies, dann würde ein Fehler in der Hefen- bez. Gährführung vorliegen, der sich durch geeignete Maassnahmen, wie Verjüngung der Hefe, geeignetere Ernährung der Hefe, genaue Beobachtung der Temperaturverhältnisse u. s. w. beseitigen liesse.

Rentabilität der Milchsäuremaische. P. Neumann (Z. Spirit. 1904, 339) gibt folgende Rentabilitätsrechnung. Als Norm sind 2 hl Hefenmaische, eine Acidität des Hefengutes von 1,5 cc N. N. und 1 k Malz = 1 l Raum angenommen:

I. Milchsäurehefe.

Es werden eingemaischt auf 2 hl Hefenmaische 1,9 hl verzuckerte Kartoffelmaische von 10 k Malz.

1,9 hl Maische geben bei 10 Proc. Raumausbeute	19 l	
Spiritus à 0,45 Mk.		8,55 Mk.
10 k Malz und 40 Proc. Stärke geben à 60 Liter-Proc. Ausbeute von 1 k Stärke = 2,4 l Spiritus à 0,45 Mk.	1,08 „	9,63 Mk.

Davon gehen ab:

Kartoffeln für 1,9 hl Maische 1,9 hk à 2,00 Mk.	3,80 Mk.
10 k Malz à 0,14 Mk.	1,40 „

Zur Erzielung von 1,5 cc Milchsäure auf 20 cc Hefenmaische sind nöthig: 1 cc N. N. zu 20 cc Filtrat = 0,09 g Milchsäure, also 1,5 cc N. N. = 0,135 g. 1000 cc = 1 l Maische enthalten folglich 6,75 g und 2 hl Maische 1,35 k Milchsäure.

Um 1 k Milchsäure zu erzeugen, sind nöthig 1 k Traubenzucker oder 0,9 k Stärke, 1,35 k Milchsäure entsprechen 1,35 . 0,9 = 1,22 k Stärke oder à 60 Liter-Proc. Ausbeute an Spiritus 60 . 1,22 = 0,74 l Spiritus à 0,45 Mk.	0,34 „	5,54 Mk.
Bleibt Gewinn		4,09 Mk.

Dagegen gibt Schwefelsäurehefe nur 3,76 Mk. Gewinn.

Mechanische Gährbottichkühlung ist nach G. Foth (Z. Spirit. 1904, 287 u. 347) sehr zu empfehlen.

Brennereibetriebsfehler bespricht E. Parow (Z. Spirit. 1904, 469).

Reinhefe für Melassebrennereien gibt nach Werner-Kues (Oesterr. Zucker. 1904, 397) eine wesentlich höhere Spiritusausbeute als nach den früheren Arbeitsweisen. Bei sorgfältiger Arbeit sind ohne besondere Schwierigkeiten 61 bis 62 l absoluter Alkohol aus 100 k Zucker in der Melasse zu erreichen. Der zweite Vortheil besteht in den weit geringeren Kosten für die Hefe. Die Qualität des nach dem Reinhefeverfahren erzielten Spiritus ist eine vorzügliche.

Rentabilität der Kartoffelbrennerei. G. Foth (Z. Spirit. 1904, 403) gibt ausführliche Kostenberechnungen.

Das Somló'sche Brennereiverfahren besteht nach A. Marbach (Z. Spirit. 1904, 238) darin, dass man das Malz einige Zeit hindurch in Wasser von 55° eintaucht und dann mit kaltem Wasser nachwäscht; hierdurch wird ein Theil der Bakterien von den Malzhülsen losgeweicht und durch das nachfolgende Wasser weggeschwemmt; von den haften gebliebenen Bakterien werden die Sporen durch die günstigen Temperaturverhältnisse in der nährstoffreichen Lösung des Malzwassers zum Auskeimen gebracht. Dadurch sind dieselben beim nachfolgenden Maischen in Form von vegetativen Zellen vorhanden, die schon selbst bei Temperaturen von 59° vernichtet werden. Die diastatische Kraft des Malzes erleidet durch eine solche Behandlung desselben nicht den geringsten Schaden. Um Reingährungen zu erzielen, genügt es indessen nicht, das Malz bakterienfrei zu erhalten; es ist noch die Gefahr einer Infection vorhanden auf dem Wege durch die Malzquetsche ins Malzeinteiggefäß. Die Malzquetsche besteht aus einer Centrifugalmalzmühle und einem Malzeinteiggefäß, welches verschlossen ist und mit Dampf unter Druck sterilisirt werden kann. Durch dieses Verfahren gelingt es, Reingährungen zu erzielen, wie sie bisher, selbst bei sorgfältigster Herstellung des Malzes, unter den günstigsten Bedingungen nicht möglich waren, und welche sogar die Reinheit von Flusssäuremaischen übertreffen. Schon das mikroskopische Bild einer nach diesem Verfahren hergestellten Maische fällt durch die beinahe gänzliche Abwesenheit von Bakterien auf, aber noch überraschender für den Praktiker ist die geringe Endsäure, welche 0,25 bis 0,35 cc Verbrauch von Normalnatron für 20 cc Maischfiltrat beträgt, während selbst bei vorzüglicher Arbeit beim alten Verfahren der Maismaischen die Endsäure von 0,7 bis 1,0 cc beträgt. Die normale Gährdauer ist 60 Stunden; nach diesem Verfahren können Maismaischen bis zu einer Concentration von 20° Bllg. verarbeitet werden. Diese ausserordentliche Reinheit der Gährung hat natürlich eine erhöhte Alkoholausbeute zur Folge. So werden nach dem Somló'schen Verfahren

aus Mais 37,5 bis 38 l absoluter Alkohol erzielt, also Ausbeuten, wie sie bisher nur das Amyloverfahren leistet.

Alkohol aus Rohrzuckermelasse in Aegypten. Die Spiritusfabrik von Cozzika & Cp. in Toura am Nil liefert jährlich 135 000 hl Melassespiritus. Die Melasse wird mit Schwefelsäure invertirt. (Allg. Chemzg. 1904, 260.)

Zur Gewinnung von für die Spiritusfabrikation verwendbaren Maischen aus Pflanzen und pflanzlichen Abfallstoffen invertiren W. R. Gentzen und L. Roth (D. R. P. Nr. 147 844) diese Stoffe mit Ozon und Mineralsäuren unter Druck. In die feuchten, in verschlossenen Druckgefässen befindlichen Rohmaterialien wird zunächst unter Druck Ozon eingepresst, worauf so viel Schwefel- oder Salzsäure zugegeben wird, dass in dem Autoclaven 3proc. Schwefelsäure oder 4proc. Salzsäure vorhanden ist. Mit dieser Säuremenge wird alsdann unter Druck invertirt. Je nach dem zur Verwendung gelangenden Material werden zur Aufschliessung verschiedene Temperaturen bez. Drucke angewendet; so brauchen z. B. Kiefern sägespäne einen höheren Druck als Fichtensägespäne, Maiskolben einen höheren Druck als Maisstroh, Roggenstroh einen höheren Druck als Gerstenstroh u. s. w. Um den Process abzukürzen, arbeitet man mit höherem Druck; man verwendet bei Holzabfällen einen Druck bis zu 20 Atm., bei Maiskolben bis zu 12 Atm., bei Stroh bis zu 10 Atm. Auch die Dauer des Processes hängt von der Qualität des Rohmaterials ab und bewegt sich zwischen 1 und 12 Stunden. Die Einwirkung des ozonisirten Sauerstoffes dauert unter Druck von 3 bis 4 Atm. 10 bis 30 Minuten. Darauf geht die Invertirung bei niederer Temperatur, z. B. 3 bis 4 Atm., rasch von statten. Versuche mit verschiedenen pflanzlichen Abfallstoffen ergaben folgende Resultate: Kiefernholz von 100 k 44,5 k Zuckerlösung mit 34 k vergährbarer Dextrose; Fichtenholz von 100 k 65 k mit 40 k vergährbarer Dextrose; Stroh von 100 k 68 k mit 40 k vergährbarer Dextrose. Die gewonnenen Zuckerlösungen werden mit Kalkmilch neutralisirt. Die neutrale Lösung wird in Gährbottichen mit Reinzuchthefer auf bekannte Weise vergohren und der Alkohol abgetrieben. Die nicht vergährbaren Kohlehydrate dienen als Viehfutter.

Spirit aus Holzabfällen. H. Wislicenus (Z. angew. 1904, 1760) macht Bemerkungen hierzu.

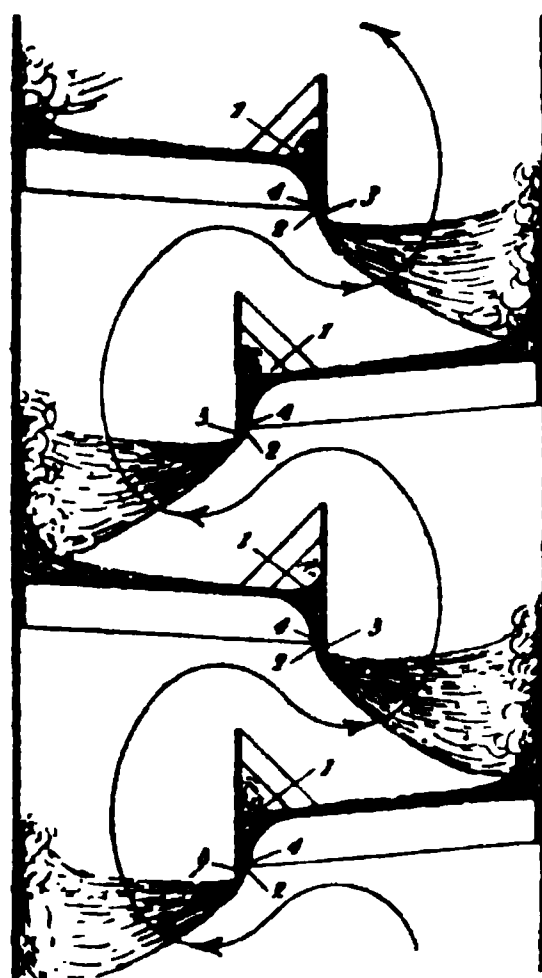
Fäcalspirit. Nach der Patentanmeldung von J. G. Dornig und Prätorius werden die möglichst harnfreien Fäces mit den koksartigen Rückständen von früheren Destillationen, mit Strassenkehricht oder ähnlichen Substanzen zwecks Auflockerung gemischt und dann in Retorten der Destillation bei Rothglut unterworfen. In einer Vorlage sammelt sich ein sehr unangenehm nach Ammoniak, Pyridinbasen, Skatol, Theer riechendes Destillat, bestehend aus viel wässriger Flüssigkeit und zähem Theer. Das entstandene Gas wird in Gasometer überführt; man erhält dabei durchschnittlich 200 bis 240 l Gas auf 1 k Fäces, das nach E. v. Meyer (Chemzg. 1904, 11) folgende proc. Zusammensetzung hat:

	I	II	III	IV
Kohlensäure	30,4	30,9	18,6	17,8
Schwere Kohlenwasserstoffe . .	3,1	3,9	2,8	2,7
Kohlenoxyd	11,0	8,9	11,3	12,1
Methan	12,5	15,2	11,0	11,2
Wasserstoff	19,0	34,1	39,4	42,8
Stickstoff	24,0	7,0	16,9	13,4

Dieses Gas soll einer systematischen Absorption in Wasser unterworfen werden, indem eine Reihe Absorptionsgefäße mit Wasser hintereinander aufgestellt werden und das Gas in langsamem Strom unter häufigem Umschütteln durch das Wasser geschickt wird. Nach einiger Zeit unterbricht man das Durchleiten des Gasstromes, destillirt aus der ersten Vorlage einen Theil der Flüssigkeit ab, der bei der nun folgenden weiteren Absorption abermals als Absorptionsflüssigkeit verwendet wird. Nachdem die Gasabsorption in einer Anzahl solcher Phasen vor sich gegangen ist, soll man durch systematische Destillation der Absorptionsflüssigkeiten ein ziemlich alkoholreiches Destillat erhalten. — Versuche von E. v. Meyer und O. Mohr (Z. Spirit. 1904, 28 u. 267) ergaben (wie vorausszusehen) nur werthlose Spuren von Alkohol.

Berieselungsplatten-Anordnung für Destillir- und Rectificirssäulen. Nach E. Guillaume (D. R. P. Nr. 146 902) laufen die geneigten Platten mit vollem Boden je in eine über ihren ganzen freien Rand sich erstreckende Rinne 1 (Fig. 34) aus, welche eine Mundöffnung 2 hat. Diese letztere ist in der ganzen Länge der Rinne 1 am Boden derselben angeordnet und ist so eng, dass die über die Platten herabrieselnde, in die Rinnen gelangende Flüssigkeit durch ihr Gefälle in starkem Strahl zwischen den Lippen 3, 4 ausgetrieben wird und in Form eines Flüssigkeitsvorhanges herabfällt. Dieser Flüssigkeitsvorhang wird dabei von den aufsteigenden Dämpfen durchdrungen und gegen die Wandungen des Apparates geschleudert und zerstäubt.

Fig. 34.

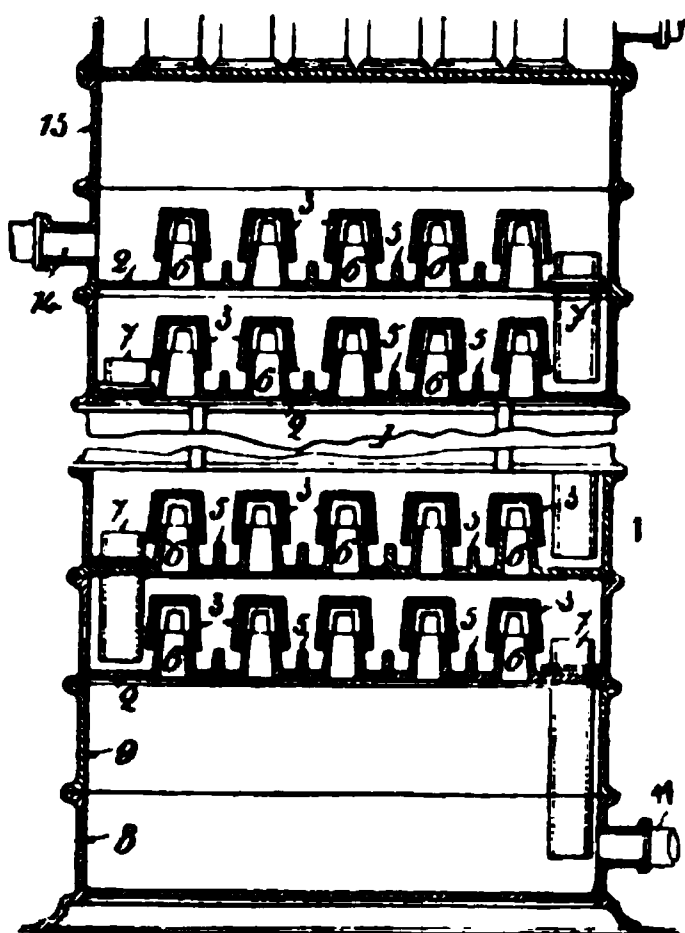


Reinigen von alkoholischen Flüssigkeiten. Nach E. Guillaume (D. R. P. Nr. 148 843) verhalten sich in verdünnten Alkoholwassermischungen die Nachlaufproducte wie Vorlaufproducte. Er verwendet eine dreitheilige Rectificationssäule, in deren unteren, ersten Theil man die zu reinigende Flüssigkeit einführt und die Vor- und Nachlauf enthaltenden Dämpfe in den mittleren, zweiten Theil der Säule leitet. Hier lässt man so viel Wasser auf den oberen Boden dieser Ab-

theilung hinzufliessen, dass die Flüssigkeit innerhalb der Grenzen zwischen 20 und 30 G. L. verdünnt wird, um die Vorlauf- und Nachlaufproducte gleichzeitig von der alkoholischen Flüssigkeit zu trennen. Die Dämpfe gelangen nun in die dritte, obere Abtheilung, in welcher die Nachlaufproducte von dem unteren und die Vorlaufproducte von dem oberen Boden dieser Abtheilung abgezogen werden, während die gereinigte Flüssigkeit unten aus dem ersten Theil der Reinigungssäule austritt. Die dritte Abtheilung der Säule dient zu gleicher Zeit zur Concentration der aus ihr abziehenden Vorlaufproducte.

Destillirapparat mit Vertheilungsschalen und Querrippen. Nach E. Desmazières (D. R. P. Nr. 150 905) sind die wagrecht übereinander liegenden Platten 2

Fig. 35.



(Fig. 35) der Colonne mit in parallelen Reihen angeordneten Dampfstützen 6 versehen. Sämmtliche Stützen 6 einer Reihe sind von einer gemeinsamen, länglichen Vertheilungsschale 3 überdeckt. Zwischen den einzelnen Stützenreihen befinden sich Querrippen 5, welche die Colonnenelemente in völlig getrennte Abtheile zerlegen. Die bei 14 eintretende Maische ist gezwungen, ihren Weg über die Kanten der Rippen 5 und unter den Kanten der Vertheilungsschalen 3 hinwegzunehmen, wobei sie sich mit dem unter den Vertheilungsschalen austretenden Dampf mischt.

Abscheiden der leicht flüchtigen Producte aus

Spiritus oder vergohrener Maische. Nach E. Passburg (D. R. P. Nr. 152 573) werden Spiritus oder Maische in einem verschlossenen Gefäss über ihren Siedepunkt erhitzt und sodann in einem Verdampfapparat ohne Wärmezufuhr derart zur Verdampfung gebracht, dass im Wesentlichen nur die Vorlaufproducte entweichen und die schwerer flüchtigen Bestandtheile des Spiritus bez. der Maische durch die der Verdampfung entsprechende Wärmeentziehung condensirt und isolirt werden.

Verfahren zum Entfernen der Nachlaufproducte aus Rohspiritus bei der continuirlichen Rectification unter möglicher Vermeidung des Durchgangs der Dämpfe des Rohspiritus durch die Zone des concentrirten Fuselöls. Nach E. A. Barbet (D. R. P. Nr. 150 904) werden die Nachlaufproducte aus Rohspiritus unter möglicher Vermeidung des Durchganges der Dämpfe des Rohspiritus durch die Zone des concentrirten Fuselöls entfernt, indem man den vom Vorlauf befreiten Rohspiritus in flüssigem oder dampfförmigem Zustande in der Colonne G

(Fig. 36) in reinen Alkohol und in Flüssigkeit trennt, welche im Wesentlichen die Nachlaufproducte enthält, diese Flüssigkeit aus *G* oberhalb des Eintritts 2 des Rohspiritus abzieht, in den oberen Theil der Colonne *D* bei *f* überführt und in dieser Colonne einer Concentration unter Abscheidung des Nachlaufes unterwirft. Die Colonnen *G*, *D* werden im unteren Theil mittels directen oder indirecten Dampfes beheizt.

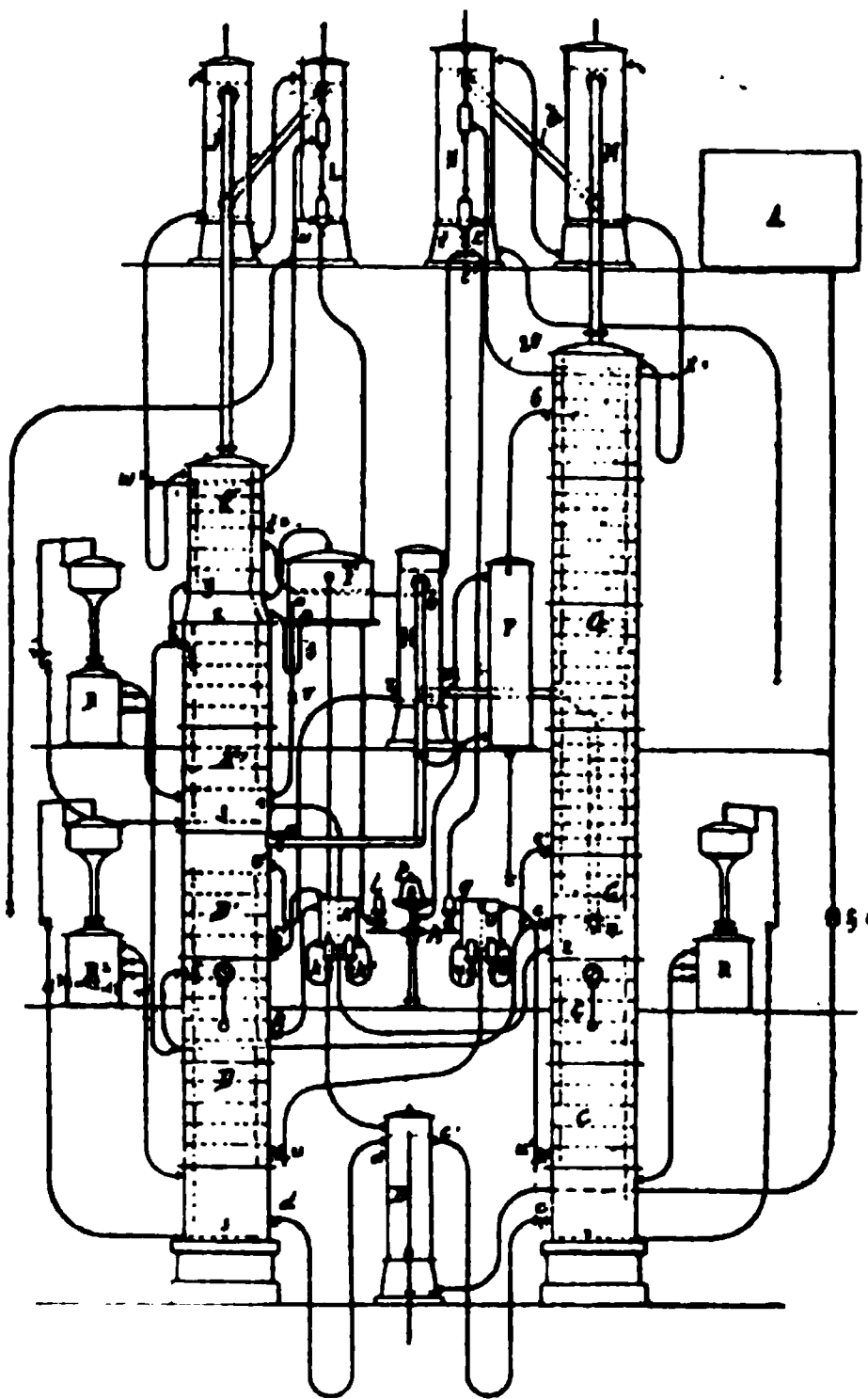
Selbstthätiges Luftventil an Spiritus-Destillirapparaten von H. W i n t z e r (D. R. P. Nr. 153 170).

Destillirapparat mit in der Bewegungsrichtung der Flüssigkeit geneigten Tellern und die Oeffnungen der Teller überdeckenden Kapseln. Nach N. B o g o j a w l e n s k y (D. R. P. Nr. 153 089) werden die Teller in der Bewegungsrichtung der Flüssigkeit geneigt angeordnet, damit die Kapseln, welche die Oeffnungen der Teller überdecken

und einen hydraulischen Abschluss für die durch die Oeffnungen aufsteigenden Dämpfe bilden, überall gleichmässig tief in die fließende Flüssigkeit eintauchen. Dabei werden für den Boden des Tellers und die unteren Kanten der Kapseln gleiche Neigungswinkel innegehalten, welche der durch die Bewegung der Flüssigkeit bedingten Senkung der Flüssigkeitsoberfläche entsprechen.

Herstellung verdaulicher Schlempen. Nach dem Verein der Spiritusfabrikanten (D. R. P. Nr. 149 538) sind die peptatischen Kräfte der Hefenzelle viel stärker, als man bisher angenommen hatte. Ihre Wirkung tritt besonders hervor bei der Selbstverdauung der Hefe, die benutzt wird zur Herstellung von Hefenextracten. Die Peptase der Hefenzelle kann aber auch Anwendung finden, um nach vollendeter Gährung nicht nur die Eiweissstoffe der Hefe selbst, sondern auch die Eiweissstoffe der vergohrenen Maische in weitgehender Weise abzubauen. Die bei der Destillation solcher Maischen entstehenden

Fig. 36.



Schlempen besitzen einen höheren Nährwerth für die Thiere, weil unlösliche Eiweissstoffe in lösliche übergeführt werden, und zugleich können sie auch für die Bereitung von Kunsthefe und, nachdem sie geklärt sind, zur Herstellung von Presshefe Verwendung finden. Die vergohrenen Maischen werden nach beendeter Gährung in verschlossenen Gefässen, damit kein Alkohol verdampft, auf einer Temperatur von 30 bis 60° so lange erhalten, bis die Selbstverdauung der Hefe eingetreten, die Peptase aus der Hefenzelle ausgetreten ist und eine ausreichende Auflösung der Eiweissstoffe der Maische selbst stattgefunden hat. Hierzu ist eine Zeit bis zu 12 Stunden, in Maischen, welchen die Hauptmenge der Hefe vorher entnommen ist, eine Zeit bis zu 24 Stunden erforderlich. Die Lösearbeit der Hefe kann durch Bewegung der Maische mittels eines Rührwerkes unterstützt werden. Alsdann werden die Maischen in gewöhnlicher Weise destillirt und die Schlempen entweder verfüttert oder zur Hefenzüchtung verwendet. Soll die Schlempe zur Presshefebereitung dienen, so ist sie vorher zu klären.

Edelbranntweine untersuchte K. Windisch (Z. Unters. 1904, 465):

Bezeichnung der Branntweine	Die gesammten Säuren bestehen aus:					Mittleres Molecular- gewicht der höheren Fettsäuren
	Ameisen- säure	Essig- säure	Butter- säure	höheren Fett- säuren		
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.		
Gemische der Kirschbranntweine	2,9	70,1	15,7	11,3		168
Zwetschenbranntweine (einschl. Mirabellen- und Schlehen- branntwein)	3,8	76,9	10,5	8,8		174
Branntweine aus Obst- u. Beeren- wein und Hefe	2,3	72,3	8,4	17,0		160
Branntwein aus Rothwein, Quitten und Johannisbeeren	2,3	74,7	14,8	8,2		156
Tresterbranntweine	3,3	74,5	12,3	9,9		144

Kirschbranntwein enthielt in 100 cc 4,6 bis 8,3 mg, der Zwetschenbranntwein 0,74 bis 6,7 mg, der Mirabellenbranntwein 10,63 mg und der Schlehenbranntwein 2,96 mg gebundene Blausäure in 100 cc. Freie Blausäure konnte nur in zwei Fällen, d. h. zu 1,61 mg in 100 cc in einem Kirschbranntwein und in Spuren in einem Zwetschenbranntwein, nachgewiesen werden. Der Fuselölgehalt von Branntwein beträgt auf 100 cc absoluten Alkohol berechnet bei rohem Kartoffelspiritus im Durchschnitt 0,28 cc, bei Dinkelbranntwein 0,46 cc, bei Maischbranntwein 0,58 cc, bei Cognac 0,34 cc, bei Rum 0,23 cc, bei Arac 0,46 cc, bei Kirschbranntwein 0,45 cc, bei Zwetschenbranntwein 0,31 cc, bei Tresterbranntwein 0,95 cc, bei Hefenbranntwein 0,74 cc und bei Aepfelrohsprit 0,52 cc. Hiernach ist der Fuselölgehalt bei der Mehrzahl der Edelbranntweine höher als derjenige des rohen Kartoffelspiritus. Die Beurtheilung der Edelbranntweine auf Grund der chemischen Analyse ist sehr fraglich. Besonders ist die Uebertragung des von französischen Chemikern vorgeschlagenen Verunreinigungs- und Oxydationscoëfficienten auf deut-

schen Cognac bedenklich, da das aus Wein der Charente gewonnene Destillationsproduct ganz andere Eigenschaften zeigen wird als das Destillat von Weinen eines ganz anderen Typus und andererseits die sog. Verunreinigungen des Cognacs in hohem Grade von der Art und Weise der Gährung der Maische, sowie von der Regelung der Destillation abhängig sind. Bei sachgemässer Leitung der Gährung und Destillation wird es gelingen, Edelbranntweine von bester Qualität herzustellen, welche wesentlich geringere Mengen von Nebenproducten der Gährung, d. h. Aldehyden, Estern und höheren Alkoholen, enthalten; das Aroma der Edelbranntweine rührt von den Rohstoffen und zwar hauptsächlich von ätherischen Oelen her; es kann durch kleine Mengen von Aldehyden, Estern und höheren Alkoholen günstig beeinflusst werden, grössere Mengen dieser Körper können dagegen dem Bouquet nur schaden.

Cognac. Nach H. Becker (Z. öffentl. 10, 410) ist es unmöglich den Namen Cognac ausschliesslich dem reinen Weindestillate, das in der Stadt oder dem Bezirk Cognac oder auch in der Charente hergestellt ist, vorzubehalten, man soll auch für Weinbranntwein, der in anderen Ländern hergestellt ist, diese Bezeichnung für zulässig erachten.

Der Congress des Bundes deutscher Nahrungsmittelfabrikanten hat vom 14. bis 29. Nov. 1904 über Branntwein Folgendes beschlossen:

Als Branntwein wird eine zu Trinkzwecken geeignete Flüssigkeit bezeichnet, die einen Alkoholgehalt besitzt, welcher durch Destillation aus vergohrenen Maischen von verzuckertem Stärkemehl und von vergohrenen zuckerhaltigen Pflanzenstoffen gewonnen worden ist. Das Erzeugniss des erstmaligen Abtriebes heisst Rohbranntwein, und zwar Lutter, wenn eine trübe, fuselölhaltige, nur geringe Mengen Alkohol enthaltende Flüssigkeit gewonnen wird, Branntwein, wenn eine Flüssigkeit mit mittlerem Alkoholgehalt und Fuselölgehalt, Spiritus (Kartoffelspirit), wenn eine stark alkoholhaltige Flüssigkeit gewonnen wird. Auf warmem Wege gereinigter Branntwein heisst Sprit (Feinsprit, Kartoffelsprit). Ein durch besondere Maassnahmen ganz besonders rein und fuselölfrei dargestellter Sprit heisst Weinsprit.

Bei den verschiedenen Branntweinen, die zu Trinkzwecken dienen, unterscheidet man:

1. Gewöhnliche Branntweine ohne Zusätze: Branntwein, Klarer, Korn, Kornschnaps, Koruus, Weizenbranntwein u. s. w.
2. Gewöhnliche Branntweine mit Zusätzen: Wachholder-Kümmel.

Edelbranntweine sind:

- a) Cognac. Cognac ist ein mit Hilfe von Weindestillat hergestellter Trinkbranntwein.
- b) Tresterbranntwein, Hefenbranntwein, hergestellt aus Rückständen der Weinbereitung.
- c) Heidelbeer-, Kirsch-, Mirabellen-, Zwetschen-, Obstbranntwein, hergestellt aus Obst und Beeren.
- d) Enzianbranntwein, hergestellt aus Enzianwurzeln.
- e) Bierbranntwein und Branntwein aus Brauereiabfällen.
- f) Rum, hergestellt aus Zuckerrohrmelasse oder Zuckerrohrrückständen.
- g) Arac, hergestellt aus Reis u. s. w.

Verschnitt mit Sprit und Wasser ist bei den unter b) bis g) aufgeführten Branntweinen zulässig, bei denen unter c), d), f) und g) erwähnten ist eine Deklaration des Verschnittes erforderlich.

Edelbranntweine, die mit Wasser und Weingeist verschnitten sind, dürfen nicht Bezeichnungen erhalten, wie „rein“, „echt“ und „Original“.

Die Verwendung künstlicher Essenzen, Aetherarten und ätherischer Oele als Zusatz zu einem Verschnitt aus Sprit und Wasser an Stelle des Zusatzes eines anderen Brennereierzeugnisses ist nur dann zulässig, wenn die damit hergestellten Fabrikate Bezeichnungen erhalten, wie Kunst-Cognac, Kunst-Rum.

Zur Herstellung von Hartspiritus will H. Hempel (D. R. P. Nr. 152 682) Talg vor der Verseifung mit Stearinsäure versetzen.

Zum Festmachen von Spiritus u. dgl. versetzt ihn E. Raynaud (D. R. P. Nr. 151 594) mit einer harten Natronseife, welche mit 500 bis 600 Proc. Natriumsilicat beschwert ist. Diese hohe Beschwerung mit Natriumsilicat ertheilt der Seife die Eigenschaft einer so energischen Verdickungsfähigkeit, dass nur geringe Mengen, je nach dem zu gebenden Härtegrad von 4 bis 10 Proc., genügen.

Büchse zur Aufnahme von mit Riechstoffen versetztem festem Spiritus von B. Bardin (D. R. P. Nr. 147 731).

Leuchtspritus. Nach B. Plehn (D. R. P. Nr. 156 988) kann man mit Spiritus unter Benutzung gewöhnlicher Dochtlampen eine helle Flamme erzeugen, wenn man dem Spiritus Benzolöle beimengt, die einen Siedepunkt von mindestens 160 bis 180° besitzen. Die mit dieser Mischung erzeugte Flamme verharzt den Docht nicht und qualmt deshalb auch nicht, so dass die Leuchtkraft während der ganzen Brenndauer nicht nachlässt. Auch brennt das Gemisch geruchlos. — Gut verwendbare Benzolöle, durch die der Spiritus dauernd leuchtend gemacht wird, sind die bei mindestens 160 bis 180° siedenden Antheile der Destillationsproducte des Steinkohlentheers, also die aus dem sog. Mittelöl gewinnbaren Oele. Niedriger als wie ungefähr bei 160° siedende Oele können die beabsichtigte Wirkung nicht ausüben, da sich derartige Oele zu rasch aus dem Spiritus verflüchtigen und dadurch die proc. Zusammensetzung in der Mischung so verändern, dass die Leuchtkraft des Spiritus bald nachlässt, so dass sich ein derartiger Spiritus als unbrauchbar erweist. Um die bei mindestens 160° siedenden Oele für vorliegenden Zweck geeignet zu machen, wird das rohe Oel vorher von den sog. Brandharzen befreit, was in bekannter Weise durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure erfolgt. Das gut gereinigte Oel wird dann zur völligen Entfernung der Schwefelsäure mit heissem Wasser gewaschen, worauf das Oel abgezogen wird. Es besteht in diesem Zustand im Wesentlichen aus Benzolhomologen, namentlich den Trimethylbenzolen. Von diesem Oele werden z. B. 12 bis 18 Proc. mit 88 bis 82 Proc. 90proc. Spiritus vermengt, wodurch eine klare Lösung entsteht. Die Höhe des Zusatzes ist von der Beschaffenheit des Benzolöles selbst abhängig. Die besten Mischungsverhältnisse für vorliegenden Zweck liegen zwischen 70 und 95 Volumproc. etwa 90proc. Spiritus und 30 bis 5 Volumproc. Benzolöls. Zur Beseitigung des Benzolgeruches werden dieser Mischung noch geeignete Zusätze gegeben, z. B. Methylalkohol in einer Menge von etwa 2 Proc.

Einwirkung von denaturirtem Spiritus auf Metalle. Nach G. Heinzelmann (Z. Spirit. 1904, 399) besitzt hochprocentiger

Spiritus von 85 bis 96 Vol.-Proc. in reinem wie in denaturirtem Zustande keinerlei Einwirkung auf die genannten Metalle; von 90proc. denaturirtem Spiritus wird das Zinn nicht angegriffen; wenig angegriffen werden Messing und Kupfer, stärker dagegen das Eisen und am stärksten Zink und Blei, sowie Cement; die zerstörende Wirkung desselben auf die Metalle wird einerseits durch seinen Wassergehalt, mehr aber noch andererseits durch seinen Gehalt an rohem Methylalkohol bedingt, während das Pyridin ohne Einfluss bleibt.

Bericht über technische Arbeiten auf dem Gebiete der Branntweinsteuerbefreiungs-Ordnung. Ausgeführt vom 1./10. 1901 bis 1./3. 1902 im kaiserlichen Gesundheitsamt, vom 1./4. bis 30./9. 1902 in der technischen Prüfungsstelle des Reichsschatzamtes.

Der Bericht führt zunächst die Aenderungen auf, welche die Bestimmungen über Verwendung von steuerfreiem Branntwein im Berichtsjahr erfahren haben, besonders der Wegfall der allgemeinen steuerfreien Verwendung von Branntwein für Heilzwecke, die Zulassung von Benzol als theilweiser Ersatz des allgemeinen Denaturierungsmittels für vollständig denaturirten Branntwein, eine Maassregel, die zum Theil mit veranlasst wurde durch die Befürchtung, dass in Folge der starken Verbrauchssteigerung von vollständig denaturirtem Branntwein ein Pyridinbasenmangel sich bemerkbar machen könnte. Der Kreis der besonderen Denaturierungsmittel zur unvollständigen Denaturierung wurde im Berichtsjahr durch Zulassung von Bromäthyl zu diesem Zweck erweitert, Anträge über Zulassung weiterer Mittel für besondere Zwecke wurden abgelehnt.

Eine Schwierigkeit brachte die erwähnte Zulassung von Benzol als Denaturierungsmittel für völlig denaturirten Branntwein mit sich in Folge des nicht unerheblich höheren spec. Gew. des Benzols, dass bei Zusatz grosser Mengen dieses Denaturierungsmittel zu Branntwein, der die zulässige Minimalstärke von 80 Proc. noch nicht unterschreitet (das zulässige Maximum beträgt 20 l Benzol auf 100 l Alkohol) ein Branntwein erhalten wird, der bei der Spindelung einen Werth ergibt, der unter jener Minimalgrenze liegt. Um nicht durch besondere Untersuchungsverfahren die Ueberwachung der Spiritusstärken zu erschweren, wurde festgesetzt, dass auch benzoldenaturirter Spiritus nicht unter die scheinbare Stärke von 80 Proc. gehen darf, dass demgemäss bei starkem Benzolzusatz stärkerer Branntwein zur Denaturierung zu verwenden ist.

Angaben über Untersuchung von Denaturierungsmitteln werden gemacht über Krystallviolett (das Verwendung zum Färben des benzoldenaturirten Branntweins findet), über Benzol, bei dem die Beschränkung in Wegfall gekommen ist, dass bis 100° höchstens 94 Vol.-Proc. überdestillirt sein dürfen.

Der Schluss des Berichts besteht in statistischen Angaben über Denaturierung des Branntweins mit den verschiedenen zulässigen Mitteln und über Verbrauch des denaturirten Branntweins zu verschiedenen Verwendungszwecken.

Dasselbe für die Zeit vom 1./10. 1902 bis 30./9. 1903, ausgeführt von der technischen Prüfungsstelle des Reichsschatzamtes.

Der Bericht referirt zunächst über Veröffentlichungen, die sich auf Beschaffung neuer Denaturierungsmittel und Untersuchung von Branntwein, z. B. auf Fuselöl u. dgl. beziehen. Die Bestrebungen, für die als Denaturierungsmittel benötigten Pyridinbasen andere brauchbare denaturirende Mittel zu finden, haben ihre Ursache nicht nur in gewissen unangenehmen Eigenschaften der Basen, sondern zum guten Theil auch in der Befürchtung, dass die fortschreitende starke Steigerung im Verbrauch dieses Denaturierungsmittels schliesslich einen Mangel an Waare bedingen wird, eine Befürchtung, zu der vor allem die starke Preissteigerung der Pyridinbasen Anlass gegeben hat. Indess scheinen die zur Zeit ausgenützten Pyridinquellen, vor allem Steinkohlentheer, doch nur ein kleiner Theil der vorhandenen — Steinkohlentheer, Schiefertheeröl, Knochenöl, Braunkohlentheer — zu sein, so dass die Production noch stark steigerungsfähig er-

scheint. Alle bisher gemachten Vorschläge über neue Denaturierungsmittel: Bernsteinöl, die alkohollöslichen Antheile von Steinkohlentheer, Rohpetroleum konnten hauptsächlich deswegen nicht in Betracht gezogen werden, weil die ungleichmässige Zusammensetzung dieser Stoffe eine steueramtliche Untersuchung wesentlich erschwert.

Statistik.

Branntweinbrennerei im deutschen Branntweinsteuergebiete im Betriebsjahre 1903/1904:

Es betrug im Betriebsjahre 1903/1904:

Directivbezirke	Gesamtzahl der betriebenen Brennereien	Hiervon haben hauptsächlich Kartoffeln und Getreide verarbeitet	Darunter Brennereien mit Presshefereitung	Die Gesamtterzeugung an reinem Alkohol betrug hl	Das den im Betriebe gewesenen Brennereien zugewiesene Contingent betrug hl
Ostpreussen	296	295	5	137 840	118 252
Westpreussen	337	333	2	244 736	172 151
Brandenburg	644	631	16	587 652	317 294
Pommern	475	473	20	456 174	247 372
Posen	541	536	2	595 585	340 853
Schlesien	907	888	16	542 516	306 327
Sachsen mit Enklaven	328	313	8	182 406	124 439
Schleswig-Holstein	34	32	23	48 228	22 243
Hannover	312	304	145	114 844	57 705
Westfalen	614	580	303	159 363	63 961
Hessen-Nassau	352	286	6	18 399	12 275
Rheinland	1 489	597	177	106 316	48 115
Hohenzollern	123	77	—	349	366
Preussen	6 452	5 345	723	3 194 378	1 831 323
Bayern	6 617	2 408	10	199 505	166 292
Königreich Sachsen	565	552	5	162 681	106 416
Württemberg	6 247	3 044	6	51 138	53 831
Baden	21 890	3 915	4	72 498	45 453
Grossh. Hessen	228	150	1	19 010	16 400
Mecklenburg	53	53	11	46 411	29 911
Thüringen	98	94	—	7 011	5 248
Oldenburg	27	27	11	7 750	4 804
Braunschweig	28	26	2	16 583	13 959
Anhalt	49	43	—	40 222	30 431
Lübeck	2	2	1	2 074	1 196
Bremen	19	19	5	1 887	1 381
Hamburg	9	8	8	22 393	12 538
Elsass-Lothringen	23 747	117	—	10 758	4 058
	66 031	15 803	787	3 854 299	2 323 241

Zur Branntweinerzeugung verwendete Stoffe:

	1903/04	1902/1903
Kartoffeln	26 312 574 hk	23 671 754 hk
Roggen	1 084 178 „	1 059 416 „
Gerste	1 672 154 „	1 577 986 „
Mais und Dari	846 582 „	708 773 „
anderes Getreide und Hülsenfrüchte	174 125 „	156 414 „
andere mehligte Stoffe	21 425 „	16 252 „
Melasse	363 041 „	344 653 „
Rüben und Rübensaft	75 „	358 „
Kirschen	87 004 hl	46 620 hl
Zwetschgen	74 731 „	48 034 „
sonstiges Steinobst	29 406 „	34 276 „
Kernobst	12 411 „	17 204 „
abgefallenes Kernobst (Fallobst) und Kern- obsttreber	75 331 „	100 952 „
Beerenfrüchte	11 049 „	7 212 „
Weinbeeren	46 „	26 „
flüssige Traubenweinhefe	46 221 „	33 998 „
gepresste Traubenweinhefe und Obstweinhefe	11 342 „	9 848 „
nicht gewässerte Weintreber	339 581 „	272 717 „
gewässerte Weintreber	136 955 „	70 202 „
Enzian- und sonstige Wurzeln	1 100 „	1 257 „
Brauereiabfälle	81 456 „	80 836 „
umgeschlagenes Bier, Tropfbier und sonstige Bierrückstände	14 121 „	14 253 „
Hefenbrühe	4 605 „	4 626 „
Traubenwein	18 763 „	22 009 „
Obstwein	2 233 „	2 277 „
Korinthen und Rosinen	835 „	532 „
andere nicht-mehligte Stoffe }	58 962 „	54 340 „
	1 037 hk	1 609 hk

An Branntweinsteuer wurden erhoben:

	1903/1904	1902/1903
Maischbottichsteuer:	36 300 257 Mk.	32 521 240 Mk.
Verbrauchsabgabe zum Satze von:		
0,5 Mk. für 1 l à 100 Proc.	12 949 030	11 957 453
0,7 „ „ 1 „ à 100 „	145 299 511	146 601 154
Zuschlag zur Verbrauchsabgabe	5 784 016	5 574 591
Brennsteuer	10 062 314	8 128 546
	<hr/> 210 395 129 Mk.	<hr/> 204 783 584 Mk.

Steuerfreie Verwendung von Brauntwein.

Es sind steuerfrei abgelassen worden hl Alkohol:

	überhaupt	nach vollständiger Denaturierung		Nach unvollständiger Denaturierung		ohne Denaturierung				
		davon		davon zum Verkauf nach Denaturierung mit:		davon				
		mit dem allgemeinen Mittel	mit dem Benzol-gemisch	5 l Holzgeist	0,5 l Terpentinöl	an Kranken-, Ent-bindungs- und ähnliche Anstalten	an öffentliche wissen-schaftliche Anstalten	an militär-technische Anstalten	an Pulver- und Knall-quecksilber-fabriken	
1903/04	1 391 895	931 406	52 764	18 133	586	2496	1927	134	17 222	
1902/03	1 278 712	870 735	29 455	20 338	639	2221	1952	602	13 017	

Von den nach unvollständiger Denaturierung abgelassenen Brauntweinmengen waren denaturirt mit:

	Essig	5 l Holzgeist	0,5 l Pyridinbasen	20 l Schellacklösung	1 k Campher	2 l Terpentinöl	0,5 l Terpentinöl	0,5 l Benzol	1 l Benzol	10 l Aether (Schwefeläther)	0,025 l Thieröl	300 g Chloroform	200 g Jodoform	300 g Bromäthyl	2 l Holzgeist und 2 l Petroleumbenzin	1 l Methyl-Alkohol u. 1 l Petroleumbenzin	1 k Ricinusöl und 400 g Natronlauge	5 l Petroleumbenzin
1903/04	152 468	20 911	209	1671	12 571	8396	54 651	4040	8678	21 024	97 232	266	380	353	26	64	2071	935
1902/03	155 838	22 717	539	1795	11 510	7403	55 099	3525	4105	14 473	79 836	586	322	132	7	43	1808	992

Rohstoff-Verbrauch in den Brennereien.

V e r a r b e i t e t e S t o f f e									
Betriebsjahr (1. October beginnend)	Kartoffeln t	Getreide und alle übrigen mehligen Stoffe t	Melasse, Rüben und Rübensaft t	Braueri- abfälle, Hefenbrühe hl	Kernobst und Kern- obsttreber hl	Steinobst hl	Obst- und Trauben- wein hl	Weinhefe, Weintreber hl	Sonstige Stoffe hl und hk*)
1894/95	1 804 250	322 340	76 459	179 765	130 248	421 821	25 484	366 814	82 571 (* 7 832
1899/1900	2 501 843	346 754	34 554	108 951	86 434	220 587	29 291	372 870	83 785 (* 644
1900/01	2 789 892	368 720	29 843	87 665	365 671	732 557	38 655	596 708	82 624 (* 1 172
1901/02	3 088 308	361 655	32 304	81 887	87 077	506 597	38 829	520 273	79 705 (* 1 557
1902/03	2 367 175	351 884	34 501	85 462	118 156	128 930	24 286	386 765	77 620 (* 1 609
1903/04	2 631 257	379 846	36 312	86 061	87 742	191 141	20 996	534 099	86 113 (* 1 087

Spiritus.

Betriebsjahr (1. October beginnend)	Es wurden erzeugt hl Alkohol											
	in Brennereien, die hauptsächlich verarbeiteten							darunter in den mit Hefengewinnung betriebenen Brennereien			Con- sumtion der Brenne- reien	
	Kartoffeln		Getreide		andere Stoffe	Melasse	andere nicht- mehlige Stoffe					in den Brenne- reien überhaupt
	landwirth- schaft- lichen	Gewerb- lichen	landwirth- schaft- lichen	gewerb- lichen								
1894/95	2 168 353	4195	186 850	337 113	.	218 472	36 688	2 951 671	86 376	307 379		2 168 762
1899/1900	2 942 765	5236	246 292	352 414	249	94 784	26 140	3 667 820	103 431	317 412	2 170 053	
1900/01	3 296 706	6076	249 476	364 273	719	83 797	50 815	4 051 860	101 211	328 796	2 166 057	
1901/02	3 511 895	7276	230 804	363 378	312	88 728	36 520	4 238 908	95 107	332 035	2 162 176	
1902/03	2 642 772	7180	217 390	378 395	146	88 124	18 927	3 382 935	88 680	347 627	2 154 561	
1903/04	3 089 868	5722	287 448	405 085	102	92 838	23 271	3 854 299	86 707	370 679	2 323 241	

1) Der Unterschied von 1 hl gegen die Summe der Vorpalten beruht auf Abrundung.

Brantweinverbrauch.

An Alkohol wurden

Betriebsjahr (1. October beginnend)	gegen Entziehung der Verbrauchsabgabe oder des R in den freien Verkehr gesetzt:			
	hl			
	inländischer Brantwein	ausländischer Brantwein	zusammen	
1894/95	2 132 044	37 195	2 219 239	
1899/1900	2 374 620	75 288	2 449 758	
1900/01	2 402 787	14 588	2 417 375	
1901/02	2 375 778	23 405	2 399 183	
1902/03	2 326 547	26 306	2 352 853	
1903/04	2 326 424	25 498	2 351 922	
			4,0	1 391 895
				3 743 817

Cognacbrennerei in Deutschland.

1895/1896 . .	108	Cognacbrennereien	2396	hl r. Alkohol
1899/1900 . .	126	"	2505	" " "
1900/1901 . .	133	"	3562	" " "
1901/1902 . .	151	"	3572	" " "
1902/1903 . .	164	"	2844	" " "

**Spiritusindustrie in Oesterreich (im Reichsrathe vertreten)
(hl 100proc.):**

	erzeugt	ausgeführt	abgabefrei verwendet
1894/1895 . . .	1 354 513	186 910	136 018
1899/1900 . . .	1 415 331	238 051	200 085
1900/1901 . . .	1 513 417	204 354	234 308
1901/1902 . . .	1 478 789	199 574	250 424
1902/1903 . . .	1 383 167	177 935	245 817

Ungarn erzeugte 1902/1903 953 124 hl Spiritus.

• • • Schweden lieferte im Jahre 1901/1902 493 358 hl Spiritus von 50 Proc.,
1902/1903 372 938 hl. Dazu wurden verwendet:

	1902/1903	1901/1902
Weizen	4 824 hk	602 hk
Roggen	66 118 "	67 825 "
Gerste	88 860 "	91 164 "
Mischgetreide . . .	49 745 "	65 743 "
Hafer	1 154 "	2 697 "
Mais	17 913 "	68 770 "
Buchweizen	1 634 "	1 627 "
Reis	—	174 "
Kartoffeln	1 586 650 hl	2 022 208 hl
Rüben	236 518 "	289 901 "
Melasse	29 028 hk	34 762 hk
Stärke	3 747 "	2 905 "

Branntweinverbrauch in Norwegen:

Jahr	im Ganzen l à 50 Proc.	auf den Kopf der Bevölkerung l à 50 Proc.
1885	6 840 000	3,5
1890	6 206 000	3,1
1895	7 110 000	3,5
1900	7 523 000	3,42
1901	7 681 000	3,45
1902	7 598 000	3,39
1903	7 170 000	3,16

Frankreich:

Gewerbliche Brennereien:

	1903/1904	1902/1903
Erzeugung von Alkohol aus		
Wein	32 522 hl	25 584 hl
Obstwein	4 141	1 758
Trebern	34 220	18 730
mehligen Stoffen . .	368 562	332 007
Rüben	1 084 163	499 965
Melasse	639 527	773 624
anderen Stoffen . . .	153	236
Gesamterzeugung	2 163 288 hl	1 651 904 hl

Eigenbrenner (bouilleurs de cru) (nach Schätzung):
Erzeugung von Alkohol aus

	1903/1904	1902/1903
Wein	157 hl	9 241 hl
Obstwein	93	11 393
Trebern	37 187	57 144
Gesamterzeugung	37 437	77 748

Branntweinerzeugung in Belgien:

1901	736 905 hl à 50 Proc.
1902	657 165 „ à 50 „
1903	468 604 „ à 50 „

Italien erzeugte reinen Alkohol:

1899/1900	197 771 hl
1900/1901	194 933 „
1901/1902	189 200 „
1902/1903	176 276 „
1903/1904	222 797 „

Spirituserzeugung in Grossbritannien (Gallonen Normalstärke
à 2,61 l reiner Alkohol):

	England	Schottland	Irland	Zusammen
1894/1895	9 954 964	22 235 958	12 679 435	44 870 357
1899/1900	12 966 941	31 798 465	14 480 871	59 246 277
1900/1901	12 608 311	30 196 016	14 221 520	57 020 847
1901/1902	12 438 596	29 973 193	12 780 535	55 192 324
1902/1903	11 295 563	26 007 569	12 441 298	49 744 430
1903/1904	11 694 851	27 110 977	13 010 772	51 816 600

IV. Gruppe.

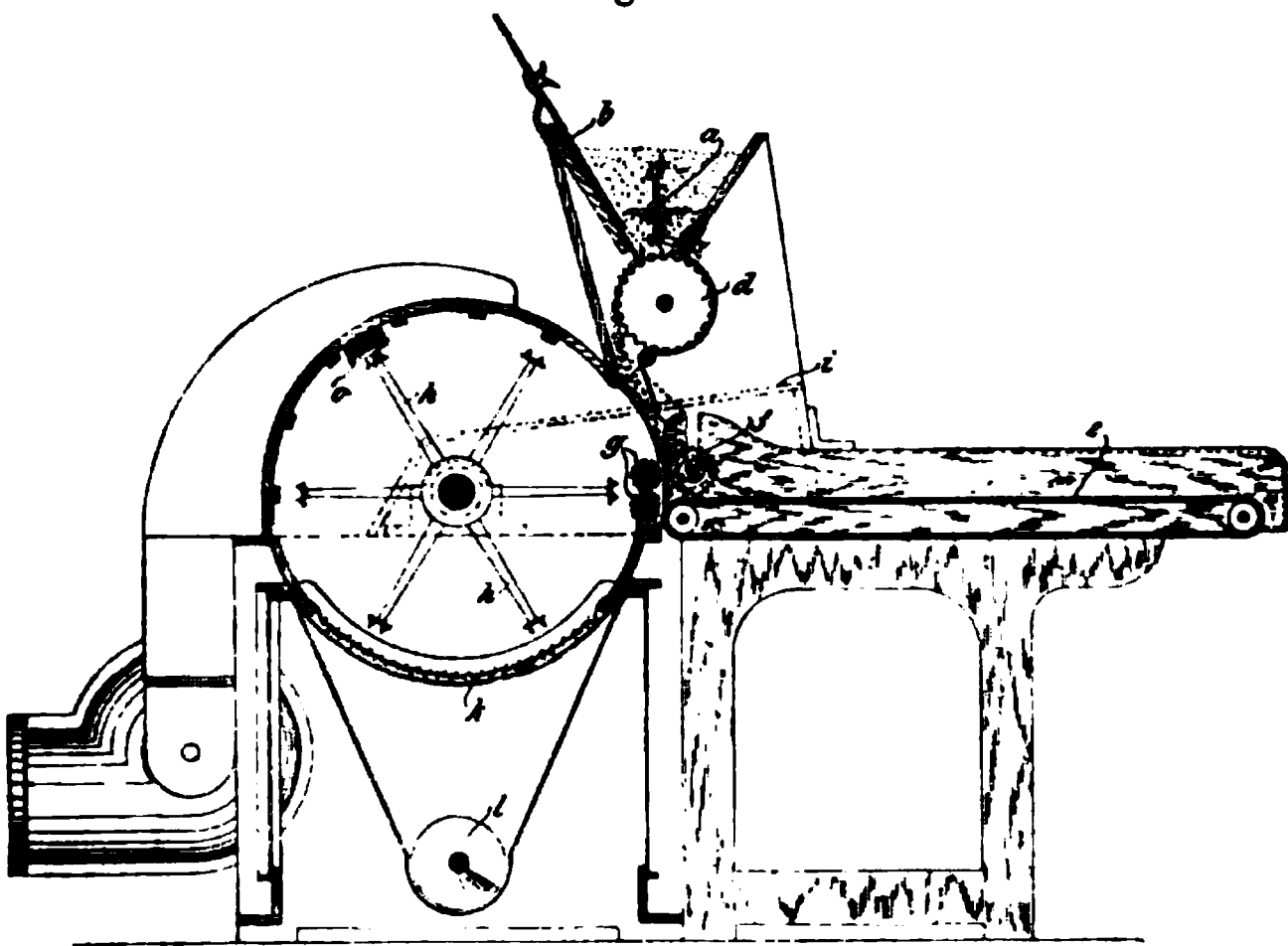
Faserstoffe, Färberei.

Thierische Faserstoffe.

Zum Entfetten von nasser Wolle mittels Benzin oder ähnlicher Lösungsmittel tränkt E. Maertens (D. R. P. Nr. 141 595 u. 155 744) die Wolle nach Entfernung der in ihr enthaltenen Kalisalze durch Ausziehen mit Wasser oder in sonst üblicher Weise mit Lösungen von Salzen, Säuren oder beiden gleichzeitig und laugt darauf unmittelbar aus, zu dem Zwecke, ein Anhaften und eine Emulgirung des Extractionsmittels während der Entfettung zu verhindern und die spätere vollständige Entfernung des Lösungsmittels aus der Wolle zu erleichtern.

Zum Reinigen und Entfetten von Wolle wird dieselbe nach A. Born (D. R. P. Nr. 143 567, 149 825 u. 151 238) mit saugen-

Fig. 37.



dem Staub (Infusorienerde, Thonerde u. s. w.) eingestäubt. Die Einstreuvorrichtung wird gebildet aus einem Aufgabetrichter *a* (Fig. 37), durch

dessen untere, mit einem Schieber *b* regelbare Oeffnung die staubförmige Saugerde mittels einer Fingerwalze *c* und einer Streuwalze *d* auf die zu entfettende Wolle gestreut wird, welche durch den Aufgabetisch *e* mit Hilfe der Schutzwalze *f* und der Einführungswalzen *g* in den Wolf geführt wird. Die Einstreuöffnung mündet zwischen der Schutzwalze *f* und den Einführungswalzen *g*. Nachdem durch die Einführungswalzen die aufgestreute Erde mit der Wolle innig zusammengedrückt ist, wird die Mischung bei ihrem Eintritt in den Wolf von den stock- oder schaufelartig geformten Klopfarmen erfasst und in schnellen Umdrehungen, den mittels Exhaustors erzeugten Luftstrom stetig durchschneidend, nach der Ausgangsöffnung der Maschine geführt. Hierbei findet eine feine und völlig gleichmässige Einstäubung der einzelnen Wollfasern statt. Die Folge davon ist eine durchaus gleichmässige Befreiung der Wolle von Fett, Schweiss und Feuchtigkeit. — Der Boden der Arbeitstrommel besteht aus einem ziemlich weitmaschigen Siebe *k*. Durch dieses fällt die vollgesogene Erde in einen Kasten und wird durch eine Transportschnecke *l* aus der Maschine herausbefördert; der übrig bleibende Erdstaub dagegen gelangt, von dem Luftstrom getragen, durch ein sehr feines Sieb in eine Rohrleitung und durch diese in den Staubfänger.

Verfahren zum Reinigen von Rohwolle. Nach C. H. Feustel (D. R. P. Nr. 151 429) wird zur Schonung des Wollstapels bei der Behandlung die carbonisirte Wolle ungeklopft in ein oder mehreren Seifenbädern o. dgl. gewaschen, hierauf in feuchtem Zustand geklopft oder sonstwie von Fremdkörpern gereinigt und schliesslich in reinem Wasser gespült.

Zum Waschen von Wolle empfiehlt J. Koning (D. R. P. Nr. 146 052) die Bildung von Ammoniakseife auf der Faser. Nach dem Vorwaschen wird die Wolle in den ersten Trog gegeben und etwas Soda oder Potasche hinzugesetzt, oder einfacher etwas gewöhnliches Handelsammoniak. Nachdem die Wolle sodann gepresst ist, wird sie auf dem Transporttuch mit Olein oder einer anderen flüssigen Oel- oder Fettsäure bebraust oder besprengt bez. befeuchtet, und zwar mit einer Menge, welche ungefähr der Hälfte derjenigen entspricht, welche zum vollkommenen Waschen erforderlich ist. — Würde man die so mit Olein- bez. Fettsäuretröpfchen versetzte Wolle unmittelbar in Ammoniaklösung tauchen, so würde sich Ammoniakseife in der zu vermeidenden Klümpchenform bilden; um dies zu verhüten, wird die Wolle nach dem Bebrausen erst der Behandlung in einer Presse unterworfen, wodurch die Fetttröpfchen eine so feine Vertheilung erfahren, dass die Fasern sich mit einer feinen Fettschicht überzogen finden. Die aus der Presse kommende Wolle gelangt in den zweiten Trog, der ammoniakalisches Wasser enthält, welches auf die zum Wollwasche übliche Temperatur (30 bis 50°) erwärmt ist. Die wässrige Ammoniaklösung reagirt mit den in der Wolle fein vertheilten Oel- bez. Fettsäuren unter Bildung einer sehr homogenen und sehr wirksamen Seife. Die aus dem zweiten Trog kommende Wolle wird wiederum gepresst, mit der zweiten Hälfte der Oelsäuremenge bebraust,

wieder gepresst und in den dritten Trog gegeben, der wiederum mit ammoniakalischem Wasser gefüllt ist. Aus dem dritten Trog wird die Wolle unmittelbar in den vierten Trog zum Spülen übergeführt. — In dieser Weise gewaschen fällt die Wolle schön weiss aus. Die aus ihr hergestellten Kämmlinge zeigen einen besonders weichen Griff.

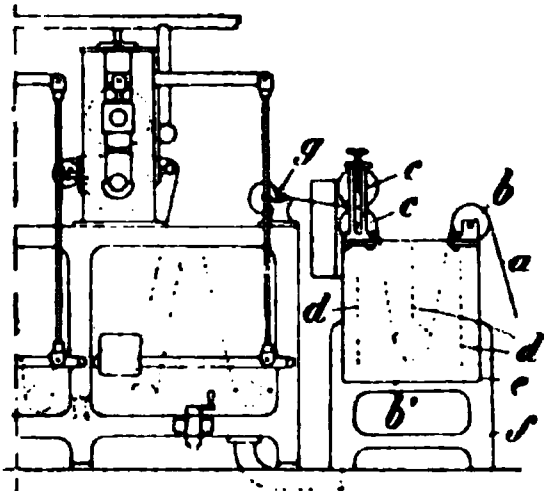
Bearbeitung von Schafwolle. Behandelt man nach A. Kann (D. R. P. Nr. 144 485) Wolle oder andere Keratinfasern mit Formaldehyd längere Zeit hindurch in der Kälte oder noch besser in der Wärme, oder mit Formaldehyddampf (es genügt für die Behandlung in der Hitze auch die kürzere Einwirkung einer verdünnteren Lösung) und lässt man die Faser zweckmässig trocknen, ohne sie vorher zu waschen, so wird sie ganz bedeutend weniger empfindlich gemacht gegen die Einwirkung starker Basen, wie ätzende Alkalien, Schwefelalkalien, Erdalkalien u. s. w. in der Wärme, sowie auch gegen die Einwirkung von Wasserdampf und längerem Kochen in neutralem Wasser, während die sonstigen, ihre gewerbliche Verwerthbarkeit bedingenden Eigenschaften im Ganzen nicht vermindert werden. Wenn man einen Faden gewöhnlicher Wolle und einen Faden mit Formaldehyd präparirter Wolle in Aetznatronlösung aufzulösen versucht, so wird der erstere bereits völlig gelöst sein, während die präparirte Wolle noch deutlich ihre Structur zeigt. Die mit Formaldehyd behandelte Faser färbt sich auch mit vielen Farbstoffen langsamer und mit manchen auch in anderen Nüancen als gewöhnliche Wolle. Dieses Verfahren des Unempfindlichmachens der Schafwolle gegen die Einwirkung von Alkalien soll gestatten, bei den nachfolgenden Färben, Drucken, Waschen und Bleichen, viel stärker alkalisch reagirende Stoffe, wie Aetzalkalien, Schwefelalkalien, kohlensaure, kieselensaure Alkalien und Erdalkalien in stärkeren Concentrationen anwenden zu können.

Wird nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 146 845) mit Formaldehyd behandelte Wolle der Einwirkung von alkalischen Flüssigkeiten ausgesetzt, so kann man ihre Widerstandsfähigkeit gegen diese noch dadurch erhöhen, dass man den alkalischen Lösungen etwas Formaldehyd zusetzt. — Kunstwolle wird mit einer $\frac{1}{2}$ proc. Formaldehydlösung 1 Stunde gekocht, darauf wird auf 1 l Flüssigkeit 10 g Soda hinzugegeben und so lange gekocht, bis die Kunstwolle hell ist, was ohne Schädigung 6 Stunden und länger dauern kann. Manchmal ist es zweckmässig, nach etwa zwei-stündigem Kochen eine frische 1 proc. Sodalösung zu verwenden, der man eine geringe Menge (einige Tropfen) Formaldehyd zugegeben hat. — Kunstwolle wird mit einer Lösung, welche $\frac{1}{2}$ Proc. Formaldehyd und 1 Proc. Soda enthält, 1 Stunde bei 60° behandelt und hernach 1 Stunde gekocht. — Kunstwolle wird mit einer Lösung, welche $\frac{1}{2}$ Proc. Formaldehyd und 1 Proc. Seife enthält, 1 Stunde gekocht; dann wird 1 Proc. Soda zugegeben und nochmals 1 Stunde gekocht.

Anwendung der Elektrolyse zum Entfetten von Faserstoffen. Nach J. Baudot (Franz. Pat. 342 108) bezeichnet in Fig. 38 *a* das zu behandelnde Gewebe, *bb'* bewegliche Walzen aus Holz oder anderem geeigneten Material, *c* die Druckwalzen, *d* die Platten an den

Elektroden der Dynamomaschine, *e* ein die Elektroden *d* enthaltender Trog, *g* eine Spannvorrichtung. Das Gewebe wird aus der Walke oder dem Entgerbern kommend und vor dem Waschen, also mit den Seifen

Fig. 38.



und Fettrückständen beladen, an den Walzen *bb'* befestigt und durchläuft dann die Maschine in angedeuteter Weise. In dem Trog befindet sich eine gewisse Menge von Kalium- oder Natriumcarbonat, die stets erneuert wird. Die Wirkung der Elektrolyse besteht darin, dass gewisse Mengen von Alkalien gebildet werden, welche eine bessere Verseifung von auf dem Gewebe vorhandenen Stoffen bewirken. Ferner erfolgt eine Zersetzung von Salzen und Abstossung von leimartigen Faserabfällen, wo-

durch die Fett- u. s. w. Rückstände eine feste Beschaffenheit erhalten und von den Druckcylindern leicht entfernt werden können. Diese Fettabfälle werden dann heiss gepresst und daraus die Fette (bis zu 55 Proc.) wiedergewonnen (Z. Farben. 1904, 433).

Faserstoff zur Herstellung von Gespinnsten, Geweben, Filzen, Presslingen u. dgl. von S. Kohn (D. R. P. Nr. 147 164) besteht aus zerfaserten animalischen Sehnen. Die Zerfaserung kann in beliebiger Weise geschehen.

Verhalten der Kieselfluorwasserstoffsäure zu beschwerter Seide. Nach R. Gnehm (Z. Farben. 1904, 258) hat das Abziehen mit Kieselfluorwasserstoffsäure bei einer untersuchten Seide keinen durchschlagenden Erfolg; es gelingt, je nach Umständen, 20 bis 65 Proc., nie aber die ganze Menge der Charge zu entfernen. Scheinbar unbedeutende Aenderungen in der Versuchsanordnung, z. B. Trocknen der Seide vor einer neuen Säurebehandlung, haben auf die Intensität der Wirkung einen ganz erheblichen Einfluss. Die gewöhnliche (Zinn-Phosphat-Silicat-) Beschwerung scheint sich anders zu verhalten als ein thon-erdehaltiges Erzeugniss.

Künstliche Seide.

Denitrirverfahren für verarbeitete Nitrocellulose. Nach H. Richter (D. R. P. Nr. 139 442) wird das Verfahren des Pat. 125 392 dahin abgeändert, dass man die Cuproverbindungen in ammoniakalischer Lösung bei oder ohne Gegenwart von metallischem Kupfer verwendet, wobei sowohl die im Hauptpatent (J. 1901, 509) angeführten Salze, welche Cuproverbindungen zu lösen vermögen, als auch die im Hauptpatent genannten Lösungs- und Quellungsmittel für Nitrocellulose zugesetzt werden können.

Nach dem fernerem Zusatz (D. R. P. Nr. 139 899) lässt man Cuprosalze, besonders Kupferchlorür in Lösung von Alkalichloriden, Chlor-

ammonium, Erdalkalichloriden oder ähnlichen Lösungsmitteln, u. U. unter Zusatz von metallischem Kupfer, aber ohne Zusatz von Säure und Ammoniak, fertig gebildet oder während ihrer Bildung auf die Nitrocelluloseproducte einwirken. Auch hier werden die erwähnten Lösungs- und Quellungsmittel für Nitrocellulose zugesetzt.

Zur Herstellung concentrirter Lösungen von Cellulose und Seide in Kupferoxydammoniak bez. Nickeloxydulammoniak lässt R. Langhans (D. R. P. Nr. 140 347) das Lösemittel auf die Cellulose oder Seide in Gegenwart von freiem Kupferhydroxyd bez. Nickelhydroxydul einwirken.

Das Verfahren zur Herstellung künstlicher glänzender Fäden, Films und Apprets der Vereinigten Kunstseidefabriken A.-G. (D. R. P. Nr. 155 745) ist gekennzeichnet durch die Anwendung einer Alkalicellulosehydratlösung, welche durch Auflösen von Cellulosehydrat in einer 3 bis 40proc. wässerigen Aetzkali- oder Aetznatronlösung gewonnen und in einem Fällbad von Säuren, sauren Salzen und Ammoniumsalzen auf bekannte Art zu Fäden, Films und Apprets verarbeitet wird. — 100 Th. Kunstseideabfall, wie er sich bei deren Fabrikation und Verwendung ergibt, werden in 1200 Th. Natronlauge von 1,120 spec. Gew. gelöst. Lässt man nun auf bekannte Weise die so erhaltene gallerartige Lösung durch einen engen Schlitz oder ein Capillarröhrchen in mässig concentrirte Säuren, gesättigte concentrirte saure Salzlösungen, z. B. Bisulfat oder auch Ammoniumsalze, treten, so scheidet sich das Cellulosehydrat in zusammenhängender Form ab, es gibt einen farblosen, ziemlich festen, glänzenden Film oder Faden, der, wie bekannt, weiter behandelt wird. — Oder in 100 Th. Schwefelsäure von 60° B. werden 10 Th. Baumwolle in der Form von gewaschenen, trockenen Baumwollabfällen rasch eingetragen, gut durchgearbeitet, bis alles gleichmässig vertheilt ist und das Ganze in dünnem Strahl sofort in viel Wasser unter stetem Rühren eingegossen. Das ausgeschiedene Cellulosehydrat wird gut gewaschen, abgepresst und in 100 Th. Natronlauge von 1,120 spec. Gew. gelöst. Wird mit dieser Lösung z. B. Baumwollstoffgewebe imprägnirt und darauf durch ein schwaches Säurebad gezogen, so schlägt sich das sich ausscheidende Cellulosehydrat zwischen und auf den Fasern des Gewebes nieder und gibt nach dem Auswaschen und der üblichen Weiterbehandlung dem Gewebe einen festen, glänzenden, unlöslichen Appret. Auch von dem Cellulosethiocarbonat, der Viscose, kann man ausgehen. Zersetzt man diese Lösung durch längeres Erhitzen auf 90° oder dadurch, dass man wässrige Viscoselösung unter stetem Rühren in verdünnte Mineralsäuren u. s. w. giesst, so scheidet sich Cellulosehydrat ab, welches mit Wasser gut gewaschen und ausgepresst wird, um die Beiproducte zu entfernen. Das so erhaltene feuchte Cellulosehydrat wird nun in möglichst wenig 30proc. Natronlauge gelöst. Diese Lösung kann je nach Art ihrer Verwendung mit Wasser entsprechend verdünnt werden. Aus einer derartigen Alkalicellulosehydratlösung erfolgt die Abscheidung des Cellulosehydrates in gleicher Weise

wie bei den anderen oben angeführten Lösungen. Zum Zwecke der Erhöhung des Glanzes, der Klebkraft oder der Festigkeit des ausgeschiedenen Productes benutzt man mit Vorthail einen Zusatz alkalisch gelöster Stoffe, welche sich durch Alkali bindende Mittel ausscheiden lassen, wie z. B. natürliche Seide, Casein, Albumin u. s. w.

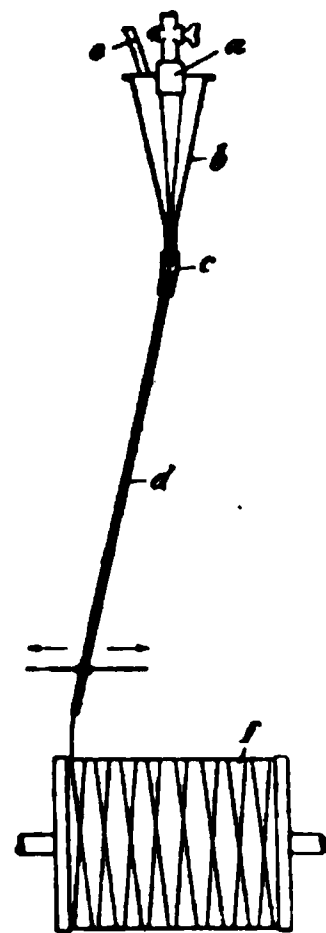
Herstellung von künstlichen Fäden aus Viscose. Nach G. Henkel v. Donnersmarck (D. R. P. Nr. 152 743) enthält die rohe Viscose eine beträchtliche Menge von Alkalisulfiden, welche bei der bekannten Fällungsbehandlung der Viscose mit Ammoniumsalzen mit letzteren in Reaction treten und unter anderem Veranlassung zur Bildung von Ammoniumsulfid und Ammoniumsulfhydrat geben. Es hat sich ergeben, dass die Behandlung mit Ammoniumsalzen den Fäden noch eine länger anhaltende Klebrigkeit belässt, in Folge deren sie beim Verspinnen zusammenhaften und ein steifes, hartgriffiges Gespinnst liefern. Diese Klebrigkeit bez. Weichheit verbleibt auch dann, wenn man die Fäden einer Nachbehandlung mit verdünnten Säuren unterzieht. — Zur Beseitigung dieses Uebelstandes lässt man die aus dem Ammoniumsalzbade kommenden Fäden vor dem Verspinnen die Lösung eines solchen Metallsalzes durchlaufen, welches mit Alkalisulfiden oder Alkalihydrosulfiden unter Bildung eines unlöslichen Sulfides reagirt. Zweckdienlich ist z. B. eine etwa 10proc. Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul. Durch diese Behandlung wird der grösste Theil des in Sulfidform vorhandenen Schwefels als Eisensulfid theils in der Lösung und theils in und auf dem Faden gefällt, während die Säure des Metallsalzes das Ammoniak in wiedergewinnbarer Form bindet. Indem das auf den Fäden gefällte unlösliche Metallsulfid diese mit einem isolirenden Häutchen aus nicht klebender Substanz überzieht, vollzieht sich die Verspinnung, ohne dass ein Zusammenhaften der Fäden eintritt. Dabei wird ein sehr weichgriffiges Gespinnst erzeugt. — Ein zweckdienlicher Ersatz für das oben angeführte Eisenoxydulsulfat besteht in löslichen Zinksalzen und Manganoxydulsalzen; im Allgemeinen sind alle Salze verwendbar, welche sich mit den in der Viscose enthaltenen Schwefelammoniumverbindungen unter Bildung eines fixen Ammoniumsalzes zu unlöslichen Sulfiden umsetzen. — Die Bildung der gefärbten Metallsulfidniederschläge übt keine schädliche Wirkung auf die Qualität des Productes aus; man kann sie nach gehöriger Erstarrung der Fäden leicht dadurch entfernen, dass man das Gespinnst durch verdünnte Säuren hindurchführt.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 153 817) kann man das Metallsalz direct dem Ammoniumsalzbade zusetzen. Wendet man z. B. Eisensulfat an, von welchem man der gesättigten Ammoniumsalzlösung bis zu 10 Proc. zusetzen kann, so kommen die Fäden ebenso schwarz gefärbt aus dem Fällungsbade, wie sie bei Anwendung getrennter Bäder das Eisensalzbade verlassen.

Die Erzeugung künstlicher Seidenfäden erfolgt nach E. Thiele (D. R. P. Nr. 148 889) in einer Flüssigkeitssäule, welche in einem unten in eine enge Oeffnung endigenden Gefäss nur durch den

Luftdruck getragen wird. Durch diese Neuerung wird erreicht, dass das Fällungsbad unter einem je nach der Höhe der Flüssigkeitssäule und der Durchflussgeschwindigkeit der Fällflüssigkeit beliebig verminderten Druck steht, welcher den Austritt des Fadens aus der Spinnöffnung wesentlich erleichtert. Ferner gestattet das Verfahren, den in der Badflüssigkeit herabsinkenden Faden aus derselben zu entfernen, ohne dass, wie bei den üblichen unten geschlossenen Spinngefäßen, die Fadenrichtung umgekehrt werden muss. Die Vorrichtung zur Ausführung dieses Verfahrens besteht aus einem oben luftdicht geschlossenen Trichter *b* (Fig. 39), in dessen oberen Theil die Spinnbrause *a* und das Zuflussrohr *c* für die Fällflüssigkeit eintreten, und aus einem mit dem Trichter *b* gelenkig verbundenen Rohr *d*.

Fig. 39.



Zur Herstellung künstlicher Fäden lässt E. Thiele (D. R. P. Nr. 154 507) concentrirte Kupferoxydammoniakcelluloselösungen aus weiten Oeffnungen in eine sehr langsam wirkende Fällflüssigkeit austreten und streckt hierin zu feinen Fäden aus. Es empfiehlt sich hierbei, die zur Streckung dienende, langsam wirkende Fällflüssigkeit und die zur vollständigen Erstarrung des Fadens erforderliche energisch wirkende Zersetzungsflüssigkeit zu schichten, um eine Entfernung der halberstarrten und daher sehr empfindlichen Fäden aus dem Bade vor ihrer völligen Erstarrung zu vermeiden. Als langsam fällende Flüssigkeiten können beispielsweise dienen: Wasser von 0° bis 50°, ätherische Flüssigkeiten, wie Aether, Essigäther und andere Aether, Benzol, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid u. dgl. Solche Flüssigkeiten, die für sich nicht fällend wirken, können durch Zusatz anderer Substanzen zum Ausziehen der Celluloselösungen brauchbar gemacht werden, z. B. Oele und Fette durch Zusatz von Olein, Ligroin durch Zusatz von Aether, Alkohol und ähnlichen Substanzen, Wasser durch Zusatz von Alkohol, Aether, Glycerin, Salzen, Säuren und anderen in Wasser löslichen Substanzen. Bedingung für die Brauchbarkeit ist, dass sie auf die concentrirten Celluloselösungen nur langsam fällend wirken und daher zur Bildung des starren Fadens erst nach einem gewissen Zeitraum der Einwirkung führen. Flüssigkeiten, welche, wie starke Säurelösungen, die Celluloselösungen sofort unter Abscheidung der Cellulose zersetzen, oder welche eine sofortige Coagulation der Celluloselösungen bedingen, sind für das vorliegende Verfahren nicht brauchbar. Ebenso wenig lassen sich Flüssigkeiten, welche weder Wasser noch Ammoniak aus der Celluloselösung aufnehmen, zum Ausziehen der Fäden verwenden. — Eine hochconcentrirte Kupferoxydammoniaklösung von Cellulose gelangt ohne Anwendung besonderen Druckes aus einem höher gelegenen Reservoir mittels mehrerer etwa 1 mm weiter Ausflussöffnungen durch die Seitenwand in ein Bassin,

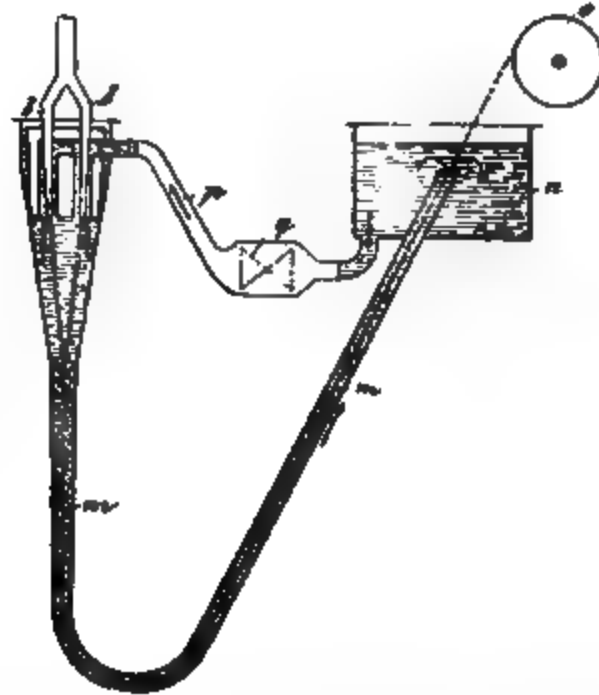
welches etwa 1 m lang ist und als Fällflüssigkeit Aether enthält. Die zunächst an der Spitze der Ausflussöffnungen hängenden Tropfen der Kupferoxydammoniakcelluloselösung werden mittels Greifapparate gemeinsam gefasst und zu einer ausserhalb des Bassins in einer Säure rotirenden Glaswalze geführt. Die aus der Fällflüssigkeit austretenden, mit Flüssigkeit genetzten Einzelfasern adhären fest aneinander und werden innerhalb des Bades oder ausserhalb desselben durch eine vor der Aufwickelvorrichtung laufende Führung zur Vertheilung auf derselben hin- und hergeleitet. — Die Verarbeitung der Celluloselösung geschieht in gleicher Weise wie in dem oben beschriebenen Verfahren, nur sind die Ausflussöffnungen so angeordnet, dass sie sich in einer Vertiefung am Boden des Fällungsbades befinden. Es wird hierdurch ermöglicht, die Temperatur der die Ausflussöffnungen umgebenden Flüssigkeit niedriger zu halten als das im übrigen Theil des Bassins befindliche Fällungsmedium. Als Flüssigkeit wird Wasser benutzt, und zwar mit Temperaturen von 40 bis 50° und 95 bis 100°. Die weitere Verarbeitung des Fadens erfolgt nach den oben beschriebenen Methoden. An Stelle des heissen Wassers kann auch eine Oleinschicht benutzt werden. — Der Austritt der Celluloselösung und das Ausziehen des Fadens erfolgt in den beschriebenen Flüssigkeiten in ausserordentlich gleichmässiger Weise. Sobald das Verhältniss zwischen Drehungsgeschwindigkeit der Walze und Austritt der Celluloselösung passend geregelt ist, findet ein Abreissen des Fadens überhaupt nicht mehr statt. Der Faden wird zu einer der natürlichen Seide vollkommen gleichwerthigen Feinheit ausgezogen und dadurch seine werthvolle Eigenschaft bezüglich der Elasticität bez. Festigkeit und der damit eng zusammenhängenden Verwendbarkeit zur Herstellung von Webwaaren in hohem Maasse gesteigert. Die Spritzöffnungen sind in Folge ihrer Weite bequem herzustellen; eine Verstopfung derselben findet überhaupt nicht statt und Unterbrechungen in der Fadenbildung sind daher ausgeschlossen.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 157 157) kann man zum Ausziehen der Fäden innerhalb des langsam wirkenden Fällungsmittels auch ihre eigene Schwere benutzen. Während nämlich die Fäden in dem schnell wirkenden Fällungsmittel rasch das in ihnen enthaltene Metall verlieren und dann wegen des geringen specifischen Gewichts der Cellulose nur langsam in der Flüssigkeit herabsinken, üben die in dem langsam wirkenden Fällungsmittel gebildeten metallhaltigen und deshalb schweren Fäden eine starke Zugkraft aus und bewirken daher bei genügender Fallhöhe eine Reckung und Verfeinerung des oberen Fadentheils. — Bei der praktischen Ausführung empfiehlt es sich, die langsam und schnell wirkenden Fällflüssigkeiten übereinander zu schichten oder in verbundenen Behältern anzubringen, so dass der austretende Faden zunächst das langsam wirkende Fällungsmittel, z. B. warmes Wasser, passirt, hier durch sein Eigengewicht ausgezogen wird und sodann sofort zu völliger Zersetzung in das schnell wirkende Mittel, z. B. mässig verdünnte Säure, eintritt, ohne in dem sehr empfindlichen Zustande der unvollkommenen Zersetzung weiteren Mani-

pulationen ausgesetzt zu werden. — In den schematischen Fig. 40 u. 41 treten aus dem brausenförmigen Spinnrohr *a* zahlreiche Fäden aus; sie werden in dem mit langsam wirkender Fällflüssigkeit gefüllten Rohr *b* durch ihr Eigengewicht stark gedehnt, gelangen durch das enge Verbindungsstück *c*

Fig. 40.

Fig. 41.

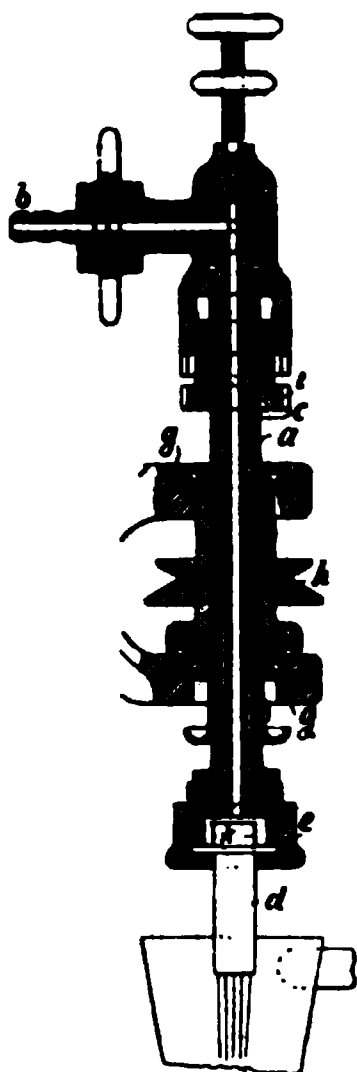


in das mit *b* verbundene Rohr *d*, welches mit schnell wirkender Fällflüssigkeit gefüllt ist, um nach dem Verlassen von *d* in üblicher Weise aufgewickelt, abgesäuert und gewaschen zu werden. Der Weg der Fäden ist in der Zeichnung durch punktirte Linien angedeutet. — Um die nach längerem Gebrauch unwirksam werdenden Fällflüssigkeiten in den Rohren *b* und *d* durch frische ersetzen zu können, sind diese Rohre mit Zu- und Abflusseröhren *e*, *f*, *g* und *h* versehen. — Um endlich die Fällflüssigkeiten in den Rohren *b* und *d* je nach Bedarf abkühlen oder erhitzen zu können, sind die Rohre von Mantelrohren *i*, *k* umgeben, in denen die Kühl- oder Heizflüssigkeit circulirt. — In Fig. 41 treten die Fäden aus den Spinnröhren *l* aus; sie gelangen durch das mit langsam wirkender Fällflüssigkeit gefüllte Rohr *m* in den mit derselben Flüssigkeit gefüllten Becher *n*, werden auf die Walze *o* aufgewickelt und auf dieser nacheinander mit der schnell wirkenden Fällflüssigkeit, mit Säure und mit Wasser behandelt. — Um die austretenden Fäden im Rohr *m* zu dehnen, ist in das Verbindungsrohr *p* zwischen *m* und *n* ein Flüssigkeitsmotor *q* eingeschaltet, welcher die Fällflüssigkeit energisch in der Austrittsrichtung der Fäden durch das Rohr *m* jagt und die dicken Fäden dadurch feiner auszieht.

Vorrichtung zur Herstellung künstlicher Seide. Nach R. W. Strehlenert (D. R. P. Nr. 148 038) macht sich bei den bekannten Vorrichtungen zur Herstellung von künstlicher Seide mit rotirenden Pressmundstücken der Uebelstand bemerkbar, dass ein Theil des Dichtungsmaterials, das nothwendigerweise in der Stopfbüchse

zwischen dem sich drehenden Presscylinder und dem festen seitlichen Zuführungsrohr der Seidenlösung vorgesehen werden muss, sich ablöst und, von der Seidenlösung nach unten mitgenommen, oft eine Verstopfung

Fig. 42.



der Austrittslöcher des Mundstückes veranlasst. Dieser Uebelstand wird dadurch vermieden, dass das nach unten führende Pressrohr *a* (Fig. 42) fest angeordnet und mit dem seitlichen Zuführungsrohr *b* fest verbunden ist. Das sich drehende Mundstück *d* ist hierbei mit einem das Pressrohr umgebenden Mantel *c* fest verbunden, der den Drehantrieb erhält und oben in einer Stopfbüchse *i* geführt ist.

Zur Darstellung eines alkohollöslichen Acetylderivats der Cellulose unterwerfen die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & C^p. (D. R. P. Nr. 153 350) Hydrocellulose der Einwirkung von Essigsäureanhydrid in Gegenwart grösserer Mengen concentrirter Schwefelsäure. 125 g Hydrocellulose werden in ein Gemisch von 500 g Eisessig, 500 g Essigsäureanhydrid und 25 g Schwefelsäure von 66° Bé. eingetragen. Das Reaktionsgemisch wird durch Abkühlung möglichst auf Zimmertemperatur gehalten und von Zeit zu Zeit durch Umrühren gleichmässig vertheilt. Nach wenigen Stunden bereits ist die Hydrocellulose in Lösung gegangen, und das Reaktionsgemisch bildet alsdann eine dünnflüssige,

leicht filtrirbare Lösung. Diese wird in Wasser gegossen, wobei das neue Product in weissen Flocken ausfällt, welche abgepresst und in der fünffachen Menge Alkohol in der Wärme gelöst werden. Die so erhaltene klare Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer gelatineartigen Masse.

Zur Herstellung alkalischer Viscoselösungen werden von den Vereinigten Kunstseidenfabriken (Engl. Pat. 1902 Nr. 17 502) 100 Th. in Viscose verwandelter Cellulose in etwa 1800 Th. einer Potasche- oder Sodalösung vom spec. Gew. 1,22 wie gewöhnlich gelöst. Die Lösung geht besser von statten als mit Wasser allein und ist auch flüssiger, aber sie wird auch noch zu Cellulosehydrat zersetzt und gibt beim Fällen ein gelblichweisses und kein farbloses Product. Die erhaltene alkalische Lösung erwärmt man nunmehr unter ständigem Rühren auf 60 bis 80°. Dabei tritt Zersetzung ein, das Alkali scheint auf die Schwefelverbindungen einzuwirken; die Lösung wird dunkler, bleibt aber noch klar, ein eigenthümlicher Geruch steigt auf; die Lösung coagulirt nach dieser Behandlung auch beim Abkühlen nicht mehr. Um völlige Umsetzung zu erzielen, muss man genügend lange und bis zu einem genügenden Grade erhitzen. Davon überzeugt man sich auf einfache Weise, indem man einen Tropfen der heissen Lösung auf eine Glasplatte bringt und in eine concentrirte wässrige Lösung von

Ammoniumchlorid taucht, wobei unmittelbar ein vollkommen farbloses, klares festes Häutchen entstehen muss. So lange dieses trübe und weisslich erscheint, ist die Umsetzung unvollkommen. Bei geringer Erwärmung, z. B. 50 bis 60°, dauert diese Umsetzung einige Stunden, bei höherer Temperatur, 70 bis 90°, tritt sie rasch ein. Cross (Z. Farben. 1904, 26) ist nicht damit einverstanden.

Die künstlichen Seiden besprach O. N. Witt am 7. März 1904 im Verein zur Beförderung des Gewerbefleisses.

Pflanzliche Faserstoffe.

Die Bastzellen aus dem Hypocotyl der Flachspflanze beschreibt sehr eingehend A. Herzog (Z. Farben. 1904, 419). Aus seiner Schilderung der mikroskopischen Formmerkmale der Flachsfasern aus verschiedenen Stengeltheilen geht hervor, dass jenes Product, welches im Handel als Flachs und insbesondere als Flachswerg vorkommt, aus in der Form wesentlich von einander abweichenden Bastzellen besteht. So hinderlich und unbequem dies auch in analytischer Hinsicht erscheint, wäre es dennoch angezeigt, diesen Ungleichmässigkeiten im Bau der Flachsfasern bei mikroskopischen Untersuchungen mehr Rechnung zu tragen, als dies bisher geschehen ist.

Antrieb für Tauchtrommeln von Flachsrotteinrichtungen. Nach A. van Steenkiste (D. R. P. Nr. 152 553) steht die Trommelachse der Tauch-

Fig. 43.

trommel mit zwei leerlaufenden Seilscheiben *q* (Fig. 43) und mit einer zwischen diesen liegenden Festscheibe *s* in Verbindung. Ueber die Festscheibe laufen in bestimmten Abständen voneinander durch Aufsätze von Lederriemen *u* o. dgl. verbundene Seile *t* so, dass die Festscheibe *s* und mit ihr die Achse *e* und die Trommeln *j* und *o* nur dann in Umdrehung versetzt werden, wenn ein Aufsatz *u* über die Festscheibe *s* gleitet, und dass die genannten Theile stillstehen, wenn die nicht mit Aufsätzen *u* verbundenen Seiltheile über die Seilscheiben *q* laufen. Diese Antriebsart hat den Zweck, die Trommeln *j* und *o* in je nach Länge der Aufsätze *u* und nach Abstand derselben voneinander abhängigen Zeitabschnitten in Drehung zu versetzen bez. im Stillstande zu erhalten.

Zur Wasserröste des Flachses ist nach K. Störmer (Centr. Bakt. 13, 13 u. 306) die Mitwirkung bestimmter Mikroorganismen erforderlich. Rösteerreger ist ein facultativ anaërobes Plectridium; dieses vermag bei Luftabschluss diejenigen Pectinstoffe der Röstpflanzen, die den Zellverband parenchymatischer Gewebe bedingen, zu vergähren und so eine Herauslösung der Bastfasern aus dem Pflanzengewebe zu veranlassen. Der Sauerstoffabschluss hat sich für den Eintritt dieser Gährung als unbedingt erforderlich erwiesen; er wird herbeigeführt durch die Nebenorganismen, bestimmte, sich sehr zahlreich entwickelnde sauerstoffbedürftige Bakterien und Pilze, die sämmtlich für sich nicht im Stande sind, die Röstung zu bewirken. Bei dem Gährungsprocess werden aus den Pectinstoffen Wasserstoff und Kohlensäure gebildet, ferner organische Säuren, vorwiegend Essig- und Buttersäure, in geringen Mengen auch Valerian- und Milchsäure. Durch deren Bildung nimmt die Acidität der Röstflüssigkeit mit fortschreitender Zeit erheblich zu, und es tritt durch die Giftwirkung der Säuren, vornehmlich der Buttersäure, eine Benachtheiligung der Organismenwirkung ein, die eine Verzögerung des Processes, wahrscheinlich auch andere Nachteile, zur Folge hat. Die giftige Wirkung wird sehr herabgesetzt und der Process demgemäss erheblich beschleunigt durch Abstumpfung mit Alkalien oder Kalk. Um während des Processes den wirklich wichtigen Organismen die Vorherrschaft zu sichern, wird eine Impfung damit bei Beginn der Röste empfohlen. Das Plectridium pectinovorum wurde aus dem Flachse räumlich weit getrennter Röstanstalten und auch aus einem mittels Rasenrotte gerösteten Flachs isolirt, dürfte also vielleicht auch bei dem letztgenannten Prozesse wirksam sein.

Flachsprüfungen von W. Herzberg (M. Vers. 21, 91) ergaben für gedüngten Flachs bessere Werthe.

Russischer Steppenflachs ist nach A. Herzog (Text. Färbz. 2, 838) minderwerthig.

Rotten und Entbasten von pflanzlichen Gespinnstfasern. Nach E. Crochet (D. R. P. Nr. 146 956) werden die Fasern zunächst in ein Bad getaucht, das Wasser, Kalkwasser, Aetzkali und Soda enthält, und dessen Concentrationsgrad je nach der Natur der zu handelnden Fasern wechselt. Hierauf werden sie nach dem Spülen in ein warmes Bad von weicher Seife gebracht und nach abermaligem Spülen getrocknet, zum Zwecke, zwischen den eigentlichen Fasern und den holzartigen Theilen eine unlösliche Harzkalkseife zu bilden, die bei der späteren mechanischen Behandlung der Faser in ein leicht zerreibliches Pulver zerfällt.

Vorrichtung zur Entrindung und Entgummirung von Ramie und ähnlichen Pflanzenstengeln. Nach J. Bendel (D. R. P. Nr. 154 885) wird die rohe Ramie u. dgl. in dünnen Lagen aufgehängt und in diesem Zustand nacheinander in einem Bade eingeweicht, dann geschüttelt, alsdann durch Auswaschen entrindet, darauf in einem Bade entgummirt und schliesslich getrocknet, um die Behandlung ohne Be-

rührung der Waare durchzuführen. Dazu dient ein Kasten, welcher zur Aufnahme der Ramie u. dgl. mit Stangen versehen ist, die in einem wagrecht gelagerten Rahmen angebracht sind. Der Kasten für die Entrindung ist mit übereinander liegenden Reihen von wagrechten Brauseröhren *on* (Fig. 44) versehen, die zwischen die aufgehängten Faserstränge treten und so durch Druckwasser die ganze Innenfläche der Faserschichten bez. Faserstränge bearbeiten, während andere Brauseröhre *p* Wasserstrahlen von oben auf die Oberfläche der Faserschicht niederrieseln lassen, um sie abzuwaschen. Die über je eine Stange gelegten Faserstränge können von einem Metalltuche bedeckt werden, das mit Dornen ausgerüstet ist, um die Faserstränge festzuhalten.

Fig. 44.

Spinnfasern aus Weidenbast. Nach L. v. Ordody (D. R. P. Nr. 146 122) wird Weidenrinde getrocknet und auf geeigneten Maschinen gemürbt, wodurch eine Trennung der äusseren Haut von dem Baste bewirkt wird. Erstere wird gesammelt und liefert ein Material für Gerbzwecke. Der erhaltene, noch unaufgeschlossene Faserbast wird in Bündeln zusammengenommen und nun nach dem Verfahren des Pat. 136 100 mit einer Natron- (oder Kali-) Petroleumkalklauge behandelt. Während jedoch dort eine Lauge von 2 bis 3 Proc. Gehalt an Kali oder Natron benutzt wird, ist im vorliegenden Falle vorteilhafterweise eine 3- bis 4proc. Lauge in Anwendung zu bringen, in welcher nunmehr das Material 3 bis 4 Stunden gekocht wird. Naturgemäss verringert sich die Zeit des Kochens, falls Druck angewendet wird, so dass in diesem Falle etwa 1 bis 2 Stunden genügen. Es wird zunächst gewaschen, sodann mit verdünnter Essigsäure behandelt, nochmals gewaschen, getrocknet, gebrochen und gehechelt.

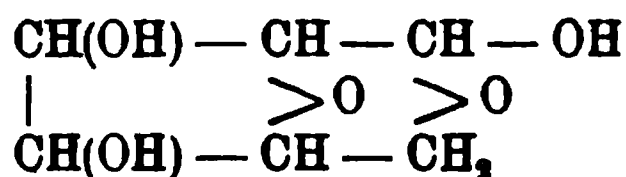
Manilahanf. Nach S. Friedrich (Text. Färbz. 2, 903) gilt als festeste und zähste unter den in der Spinnerei und Seilerei gebräuchlichen Fasern der Manilahanf von *Musa textilis*. Die Haupteigenschaften liegen in der Widerstandsfähigkeit gegen Feuchtigkeit, der grossen Festigkeit und der spezifischen Leichtigkeit. Bisher konnte man mit den zur Verfügung stehenden Hechel- und Spinnereieinrichtungen den Manilahanf nur für Garn verwenden, von welchem 1 k 1200 bis 1500 m Länge enthielt. Diesem Zustande soll nun eine neuere Maschine Abhilfe verschaffen.

Die Baumwollspinnerei bespricht Brüggemann (Bayer. Ind. 1904, 270); Deutschland hat 7,9 Millionen Spindeln.

Jute hat nach A. Dubose (Bull. Rouen 1903, 424) folgende Zusammensetzung:

Fettsubstanzen	0,049
Aetherlösl. Gummistoffe	1,600
Alkohollösl.	0,637
Wasserlösl. Pectinstoffe, fällbar durch Alkohol	1,272
Calciumpectat	6,128
Kalk	1,164
Pectose	0,050
Cellulose	50,000
Paracellulose	11,400
Metacellulose	5,200
Cutose	2,000
Vasculose	20,500

Constitution der Cellulose. A. G. Green (Z. Farben. 1904, 97) schlägt folgende Constitutionsformel vor:



C. F. Cross und E. J. Bevan (das. S. 197 u. 441) widersprechen. Sie sind der Ansicht, dass Cellulose eine besondere Form der generellen Kohlehydratformel



darstellt, die die Stellung der Carbonylgruppe, sie sei nun aldehydisch, ketonisch oder cycloketonisch, unbestimmt lässt, ebenso die besondere Funktion des fünften Sauerstoffatoms.

Ramie ist nach E. Radclyffe (Leipz. Färbz. 1904, 67) die Webfaser der Zukunft. Die Ramie lässt sich sehr leicht anbauen und aus Saat, Stecklingen und Wurzeltheilen fortpflanzen, auch besitzt sie ein sehr langes Stapel. Dazu kommt der charakteristische Glanz. Derselbe ist haltbar, ebenso die Stärke der Faser, welche auch beim Waschen nicht leidet, sondern noch besser werden soll, auch findet Verrotten nicht statt.

Bleicherei, Färberei, Zeugdruck.

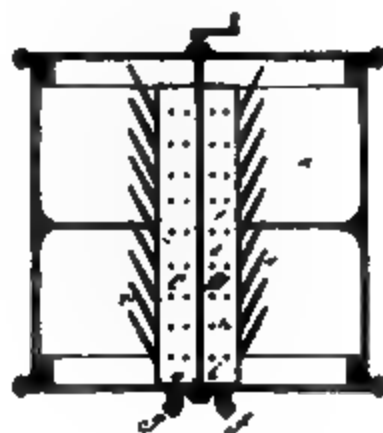
Apparate (D. R. P.). — Vorrichtung zum Färben u. s. w. von Gespinnsten u. dgl. mit in wechselnder Richtung kreisender Flotte. Nach E. Bocks (D. R. P. Nr. 149 675) ist das mit seinem Boden über der Flottensaug- und druckleitung g, f (Fig. 45) stehende Flottenzuleitungsrohr durch eine Scheidewand in zwei Kammern C, D getheilt. Die obere bez. untere Mantelhälfte dieses Rohres ist mit Lochungen versehen. Die eine Kammer D trägt auf dem Boden neben einer Lochung ein in die obere Flottenzuleitungskammer m^1 mündendes Rohr p , und der Boden der anderen Kammer C hat zwei Oeffnungen, von denen die eine durch eine Aussparung r in der Kammerwandung mit der unteren Flottenzuleitungskammer in Verbindung gebracht werden kann.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 151 616) ist zum Durchfärben von Kötzen u. dgl. das Flottenzuleitungsrohr i (Fig. 46) in bekannter Weise als

Materialträger ausgebildet. Unter Wegfall der verschiedenartigen Durchlochungen des Mantels des Zuleitungsrohres sowie der über

Fig. 45.

Fig. 46.



und unter ihm angeordneten Zuleitungskammern weisen die Kammern *C, D* des Materialträgers nur je eine Oeffnung zur Herstellung der Verbindung mit der Saug- und der Druckleitung *g* bez. *f* für die Flotte auf.

Vorrichtung zum Behandeln von Faserstoffen, Garnen u. dgl. mit in wechselnder Richtung durch das Material geführten Flüssigkeiten. Nach O. Venter (D. R. P. Nr. 147 754 u. 153 574) ist der Materialbehälter *a* (Fig. 47) unter Zwischenschaltung eines Dreiweghahnes *x* mit dem Saugrohr *k* der Pumpe *i* und der Flottenbehälter *b*, ebenfalls unter Zwischenschaltung eines Dreiweghahnes *y*, mit dem Druckrohr *h* der Pumpe *i* verbunden, um bei gleichbleibender Umdrehungsrichtung der Pumpe den Kreislauf der Flotte ändern zu können. Dadurch ist gleichzeitig die Möglichkeit geschaffen, bei dem von innen nach aussen erfolgenden Flottenlauf die Geschwindigkeit des Durchtritts der Flotte durch das Material zu regeln.

Fig. 47.

Färbebottich mit einer oder mehreren Zellen und einer die Flotte in Umlaufsetzenden Pumpe. Nach E. A. Schmidt (D. R. P. Nr. 145 989) erfolgt der Antrieb der Pumpe *b*

(Fig. 48) durch eine in den Bottich *f* eingebaute Kraftmaschine, z. B. eine Dampfturbine *g*, deren verbrauchtes Treibmittel gleichzeitig zum Heizen der Flotte dient. (Heizschlange *s*.)

Vorrichtung zum Färben von Textilmaterial mit kreisender Flotte. Nach Hartmann & Cp. (D. R. P. Nr. 146843) ist die Heizvorrichtung, welche in dem von den Materialbehältern umschlossenen Flottenraum vorgesehen ist, als Kammer ausgebildet, um so als Flotte ersparender Verdränger zu wirken und eine schnelle Erwärmung der kreisenden Flotte herbeizuführen.

Bottich zum Färben loser Textilwaaren mit kreisender Flotte. Nach Colell & Bentner (D. R. P. Nr. 149751)

Fig. 48.

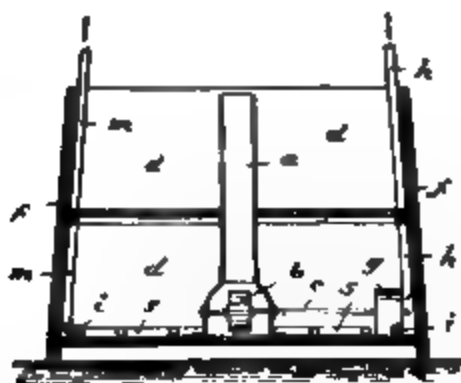


Fig. 49.

b
c
d

wird das in bekannter Weise auf den übereinander angeordneten Siebböden *b* (Fig. 49) gelagerte Material *c* durch einen Wechsel in dem Kreislauf der Flotte wechselweise gegen die das Material einschliessenden Siebböden gedrückt, zum Zweck, das Arbeitsgut aufzulockern und bei jedem Flottenlauf zwischen Siebboden und Arbeitsgut einen Flottenmischraum zu schaffen.

Vorrichtung zum Färben, Imprägnieren, Bleichen und Waschen von Textilstoffen. Nach P. Schirp (D. R. P. Nr. 152837) ist das Fahrgestell zur Aufnahme von zwei Materialbehältern geeignet gemacht. Das Saug- und das Druckrohr der Pumpe sind durch die Wandung des mit ausklappbaren oder wegnehmbaren Endwänden versehenen Flottenbehälters so hindurchgeführt, dass nach dem Einfahren der Materialbehälter der eine an das Saugrohr, der andere an das Druckrohr der Pumpe angeschlossen werden kann, zum Zweck, die Flotte jeweils durch den einen Materialbehälter und die darin befindliche Waare saugen und durch den anderen drücken zu können.

Färbebottich mit Einsatz und Heizschlange für die Flotte. Um nach A. Riedel (D. R. P. Nr. 154052) Änderungen in der Strömungsrichtung der Flotte herbeizuführen zu können, ist das Heizrohrsystem mit Absperrventilen ausgerüstet, welche das Ausschalten einzelner Rohrlängen gestatten.

Die Färbevorrichtung von A. Urban (D. R. P. Nr. 137 097) setzt sich in bekannter Weise zusammen aus einem unter Druck stehenden Flottensammelraum und einem über diesem Raume angeordneten, aber von ihm durch einen Wasserabschluss getrennten Färberaum.

Zum Auskochen und Bleichen von vegetabilischem Fasergut mittels kreisender überhitzter Flüssigkeit ist nach R. Weiss (D. R. P. Nr. 149 269) in die Druckleitung der Pumpe, welche die überhitzte Bleichflüssigkeit (Strontianlauge, Natronlauge, Barytlauge, Mischung von Strontianlauge und Natronlauge u. s. w.) im Kreislauf erhält, ein Filter eingeschaltet, um die von der Bleichflüssigkeit mitgerissenen unlöslichen Verseifungsproducte u. dgl. Unreinigkeiten im Filter zurückzuhalten.

Vorrichtung zum Färben von Hutstumpen in kreisender Flotte. Nach J. Mehler (D. R. P. Nr. 142 167 u. 151 771) werden die Stumpen mit der Spitze nach unten und der Oeffnung nach oben zwischen die ebenso gerichteten gelochten Kegel gelegt und in dieser Lage mittels der von unten aufsteigenden kreisenden Flotte gefärbt. Auf diese Weise wird das Umbiegen der Stumpenränder sowie die Bildung von den Farbensatz verhindernden Luftblasen verhütet.

Der Bottich für Vorrichtungen zum Färben mit kreisender Flotte von M. König (D. R. P. Nr. 155 239) hat eine sich nach dem Boden verjüngende Gestalt und ist mit einem nach unten ausgebauchten Siebboden ausgestattet.

Vorrichtung zum Färben u. s. w. unter Benutzung einer durch Vacuum und Druckluft in wechselnder Richtung durch das Material getriebenen Flotte. Nach O. Venter (D. R. P. Nr. 153 321 u. 155 387) sind die an den Flottenbehälter angeschlossenen Kessel für Vacuum und Druckluft untereinander durch absperrbare Leitungen verbunden, um die für das Zurücksaugen der Flotte aus dem Materialbehälter in den Flottenbehälter erforderliche Vergrößerung des Vacuumraumes durch Verbindung der Kesselräume miteinander zu ermöglichen.

Breitfärbevorrichtung mit Geweberücklauf (Jigger) für Schwefelfarbstoffe. Nach Farwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 147 730) sind das Färbebad, dessen Verdampfungsraum und die Waarenwickel gegen die Aussenluft durch Wandungen FF_1 , DD_1 , BB_1 (Fig. 50) abgeschlossen. In die kapsel-

Fig. 50.
c;

artigen Umwandlungen BD , $B_1 D_1$ der Waarenwickel AA_1 münden Rohre RZV bez. $R_1 Z_1 V_1$, durch welche die Dämpfe des Färbebades, die Farbflüssigkeit oder Gase in die Kapselräume eingeführt werden können.

Zum Behandeln von Strähngarn ist nach G. Stöhr (D. R. P. Nr. 155 004) das bekannte rahmenartige Tauchgestell um eine wagrechte Achse schwenkbar.

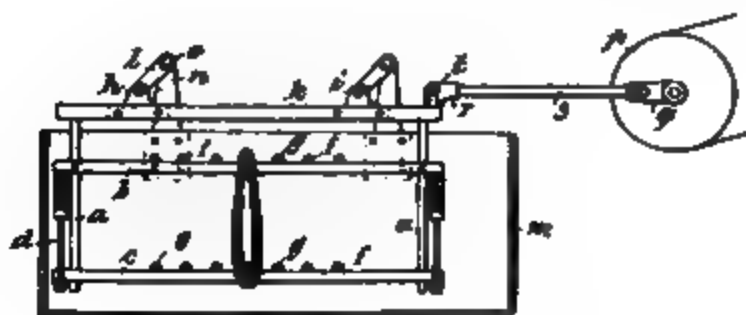
Maschine zum Färben, Waschen, Beizen u. dgl. von Strähngarn. Nach C. Corron (D. R. P. Nr. 138 575) werden die Strähne mit Hilfe von Trägern c (Fig. 51), die excentrisch zu ihren Wellen angeordnet sind, durch ganze Umdrehungen oder eine Schwingbewegung der Wellen abwechselnd in der Flotte sowohl umgezogen als auch hin- und hergeschwenkt.

Vorrichtung zum Färben, Beizen, Auskochen u. s. w. von Strähngarn. Nach E. Dittmar (D. R. P. Nr. 149 139) ist der Tragrahmen für das Strähngarn aus Metall, und die Garnträger sind aus Metallröhren gebildet, um für die betreffenden Theile geringe Abmessungen zu erhalten und dadurch bei der Bewegung des Rahmens in der Flüssigkeit die Verdrängung der Flüssigkeit und die Strömung in der Flüssigkeit nach Möglichkeit zu vermindern.

Vorrichtung zum Färben, Beizen und Auskochen von Garnen in Strähnform. Nach E. Dittmar (D. R. P. Nr. 149 914) wird dem Tragrahmen a (Fig. 52) für die übereinander angeordneten

Fig. 51.

Fig. 52.



Strähnhalter bc in der Flotte eine schwingende halbkreisförmige oder nahezu halbkreisförmige Bewegung mit kurzem Krümmungsradius ertheilt. Beim Wechsel in der Bewegungsrichtung des Rahmens wird so ein Abheben und Verlegen der Auflagestellen der Garnsträhne auf den Garnträgern sowie ein Zertheilen des Garnstrahns erreicht.

Antriebsvorrichtung für die Garnstangen von Strähngarn-Trocken- und Dämpfvorrichtungen mit pendelnd aufgehängten, um eine gemeinsame Achse sich drehenden Materialträgern von A. Müller (D. R. P. Nr. 143 249).

Vorrichtung zum streifenförmigen Färben von Garnen. Nach H. Gebauer (D. R. P. Nr. 148 155) wird das Garn in nebeneinanderliegenden Windungen auf einen Rahmen gewickelt und hierauf der Rahmen mit seinen Kanten in das Farbbad eingetaucht, um die über

den Kanten liegenden Theile des Arbeitsgutes in gespanntem Zustande der Wirkung der Farbflotte auszusetzen.

Vorrichtung zum Färben und Bleichen von Bobinen von Esser & Cp. (D. R. P. Nr. 155 240).

Verfahren zum Appretiren und gleichzeitigen Färben von rohen, gesponnenen oder gewebten Gespinnstfasern. Nach R. S. Carmichael (D. R. P. Nr. 149 025) werden die Gespinnstfasern in ein Bad eingebracht, welches durch Aufquellen von Casein in wässriger Glycerinlösung unter Zusatz von Milchsäure, Farbstoffen und Füllmitteln erhalten wird.

Vorrichtung zum Färben von Spulen mittels einer durch Kochen zum Schäumen gebrachten Flotte von R. Fischer (D. R. P. Nr. 151 229). — Spindelsicherung für Vorrichtungen zum Färben von Kreuzspulen, Köttern u. s. w. von Holle & Cp. (D. R. P. Nr. 153 737).

Offener Färbebottich mit mittelbarer Dampfheizung. Nach B. Hoffmann (D. R. P. Nr. 147 628) erfolgt die Erwärmung der Flotte durch am Boden des Bottichs liegende und an den Bottichseiten angeordnete, über- bez. hintereinander stehende Heizkörperreihen, die gegebenenfalls in nebeneinander liegenden Gruppen getrennt voneinander mit Dampf gespeist werden können.

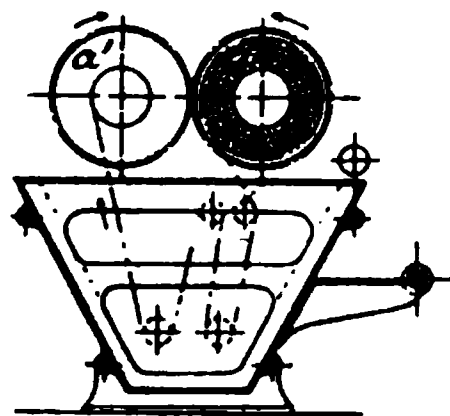
Tragbarer, in die Rauchkammer einsetzbarer Heizkessel für Färbereien und ähnliche Betriebe. Nach V. Lardy (D. R. P. Nr. 147 597) wird der gegen die Feuerung sonst abgeschlossene Kessel von einem im Kesselboden auslaufenden und in die Seitenwandung des Kessels mündenden Feuerrohr durchzogen.

Breitfärbemaschine mit Geweberücklauf (Jigger). Nach H. Giesler (D. R. P. Nr. 153 032) sind die Wickelwalzen aa^1 (Fig. 53) hohl und durchlocht und stehen mit einer Flottenleitung in Verbindung, zum Zweck, Farbflotte u. s. w. durch die auf- und ablaufenden bez. aufgerollten Gewebetheile pressen zu können.

Drehbarer sternförmiger Rahmen zum Aufwickeln von Geweben in spiralförmigen Windungen für Färbebottiche, Trockenvorrichtungen u. s. w. Nach F. Cleff (D. R. P. Nr. 152 368) sind der eine oder beide Stirntheile b (Fig. 54 S. 404) des Rahmens als Hohlkörper mit hohlen Achsen und die sie verbindenden Gewebebahnträger als durchlöchernde, zwischen die Stirntheile herausnehmbar eingelagerte Rohre c ausgebildet. Durch diese Rohre wird den einzelnen auf ihnen ruhenden Gewebebahnen Farbflotte, Trockenluft u. s. w. zugeführt oder sie wird abgesaugt.

Färbebottich mit einer den Arbeitsgutträger aus der Flotte hebenden, durch Vermittelung eines Zählwerkes in Bewegung gesetzten Windevorrichtung von E. J. Heuser (D. R. P. Nr. 145 585).

Fig. 53.



Schleudermaschine für Färbereizwecke von O. Gruhne (D. R. P. Nr. 155 388); desgl. von F. Könitzer (D. R. P. Nr. 146 841).

Fig. 54.

Schleudermaschine zum Behandeln von Textil- und anderen Materialien mit Flüssigkeiten u. s. w. von B. Cohnen (D. R. P. Nr. 151 411). In den inneren Flüssigkeitsraum ist eine Flüssigkeitszuleitungskammer *a* (Fig. 55) mit geschlossenem Deckel *k* eingebaut. Diese Kammer ist mit dem Doppelboden in Verbindung gebracht, um die Behandlungsflüssigkeit von dem inneren Flüssigkeitsraum nach dem äusseren auch während des Stillstandes der Trommel durch das Material durchführen zu können.

Schleudermaschine zum Kochen, Bleichen und Färben von Geweben in breitem Zustande. Nach F. Gross (D. R. P. Nr. 153 506) ist die als Gewebeträger dienende, um eine senkrechte Achse drehbare Schleudertrommel *d* (Fig. 56) aus der Maschine heraus-

Fig. 55.

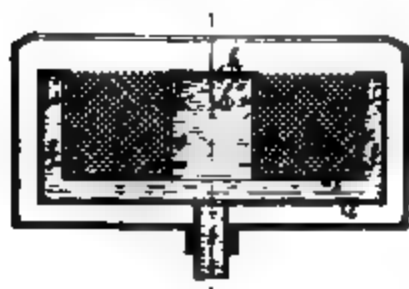
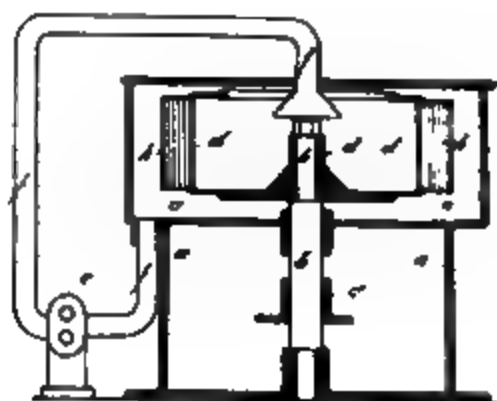


Fig. 56.



nehmbar, um das Aufwickeln des Gewebes *k* ausserhalb der Schleudermaschine vornehmen zu können.

Vorrichtung zum Mercerisieren von Fasern in losem Zustande. Um ein Schrumpfen der Fasern nach Möglichkeit zu verhüten, wird nach P. Bourcart (D. R. P. Nr. 145 582) das Fasergut zwischen zwei gespannten, nicht zusammenschrumpfenden, für Flüssigkeiten durchlässigen Mitläufern (endlosen Metallgeweben) über gewölbte Flächen geführt und dabei der Einwirkung der Mercerisir-, Wasch- und Neutralisirflüssigkeit ausgesetzt.

Haspel mit veränderbarem Durchmesser zum Mercerisieren, Färben, Bleichen, Trocknen u. s. w. von Strähngarn von T. Pratt (D. R. P. Nr. 152 337).

Maschine zum Mercerisiren von Strähngarn. Nach F. Shuman (D. R. P. Nr. 134968) werden die Garnwalzenpaare von zwei Ketten getragen, die in lothrechter Ebene in entgegengesetzten Richtungen umlaufen und deren einander zugewandte Theile zum Spannen und Entspannen der Strähne durch Auflauf auf entsprechende Führungsbahnen voneinander entfernt oder einander genähert werden.

Vorrichtung zum Mercerisiren schlauchförmiger Wirkwaare. Nach H. Görden (D. R. P. Nr. 149140) wird die Schlauchwaare in einem Zuge durch die Netz- und Mercerisirflüssigkeit, über eine Spannvorrichtung und durch ein Quetschwalzenpaar 14 (Fig. 57) in der Weise geführt, dass sie durch die Bäder 1, 2, 3 unter der Wirkung der vom

Fig. 57.

Quetschwalzenpaare 14 veranlassten Längsspannung, also im zusammengelegten Zustande läuft. Das Spannen des Schlauches in der Breitenrichtung erfolgt durch einen feststehenden Spannrahmen 10, über welchen der Schlauch unter gleichzeitiger Aufgabe von Waschflüssigkeit gezogen wird.

Vorrichtung zum Oxydiren von Garnen und Geweben. Nach J. W. Fries (D. R. P. Nr. 151878) bewirkt der entstehende Dampf das Oxydiren unter möglichst weitgehendem Luftabschluss, wodurch eine innige Berührung mit den zu oxydirenden Farbstoffen eintritt.

Die Kettengarndruckmaschine mit zwei freitragenden Drucktrommeln von F. Schmidt (D. R. P. Nr. 155391) besitzt zwei Drucktrommeln von verschiedenem Umfang, welche durch geeignete Uebersetzung so angetrieben werden, dass sie die gleiche Winkeldrehung ausführen. Dadurch wird ermöglicht, gleichzeitig zwei verschieden grosse Rapporte zu drucken.

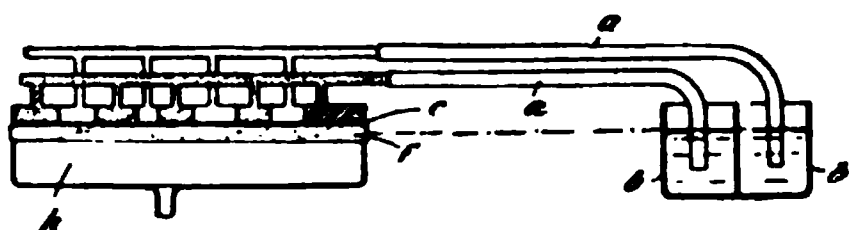
Druckwerk für Kettengarndruckvorrichtungen von F. Schmidt (D. R. P. Nr. 155390). — **Einstellvorrichtung für die Drucktrommel** von Kettengarndruckmaschinen von F. Schmidt (D. R. P. Nr. 155392). — **Derselbe** (D. R. P. Nr. 155393): **Faden-spannvorrichtung für Maschinen zum Bedrucken von Kettengarn.**

Maschine zum beiderseitigen Bedrucken von Strumpfwaaaren von C. Horn (D. R. P. Nr. 135129).

Schablone zum Mustern von Geweben u. s. w. durch Aufspritzen von Farbe u. dgl. Nach L. G. Courtot (D. R. P. Nr. 149 634) sind die Begrenzungskanten der ausgeschnittenen Schablonentheile reliefartig aufgebogen, um beim Aufspritzen der Farbe die Farbstrahlen in verschiedene Ebenen abzulenken und dadurch verschwommene Begrenzungslinien für das Muster zu erzielen.

Vorrichtung zur Erzeugung durchgehender Farbmuster in Belägen, Teppichen u. s. w. mittels Durchsaugens der Farbflüssigkeiten. Nach C. Tönjes (D. R. P. Nr. 146 749) sind die verschiedenen Farbflüssigkeiten enthaltenden Kammern des Farbauftragebehälters *h* (Fig. 58) durch Rohre *a* mit Vorrathsbehältern *b* für die Färbeflüssigkeiten in Verbindung, in welchen der Flüssigkeitsspiegel

Fig. 58.



niedriger als die Berührungsstelle des Auftragebehälters mit dem zu färbenden Belag *f* o. dgl. liegt. Die Kammern sind nach der Auftrageseite durch einen durchlässigen Stoff *c* abgeschlossen, durch den hindurch

die Färbeflüssigkeit aus den Kammern herausgesaugt wird, die durch die Rohre *a* aus den Vorrathsbehältern in die Kammern nachgesaugt wird. Beim Aufhören der Saugwirkung tritt in Folge der Verhinderung des Luftzutrittes in die Kammern durch den durchnetzten Abschlussstoff *c* ein Auslaufen oder Austropfen von Flüssigkeit nicht ein. Vielmehr wird vermöge der saugenden Wirkung der Rohre *a* oder eines in den Kammern eingeschlossenen, während der Saugperiode ausgedehnten Luftkissens die Flüssigkeit von dem Abschlussstoff *c* zurückgehalten, so dass kein Klecksen und Ineinanderlaufen der Farben eintreten kann.

Vorrichtung zum Mustern von Posamentenfransen durch Auftragen von Farben von M. Pilz (D. R. P. Nr. 155 003) wird aus zwei im Muster sich deckenden Schablonen gebildet, zwischen welchen die Franse zum Zwecke der Auftragens der Farbe eingespannt wird.

Verfahren zum Zerkleinern von Linoleummasse für die Herstellung von Teppichen, Tapeten u. dgl. Nach A. F. Lundberg (D. R. P. Nr. 154 121) wird die fertig gefärbte oder ungefärbte Linoleummasse bis auf 60° erhitzt und in diesem Zustande in einem Rührapparat in der Weise umgerührt, dass die einzelnen Theilchen der Masse keinem Drucke ausgesetzt sind. Indem man beim Umrühren trockenen Farbstaub oder fein zerkleinerte Linoleummasse in kaltem Zustande, flüssiges Oel u. dgl. beimengt, kann man die Zerkleinerung befördern.

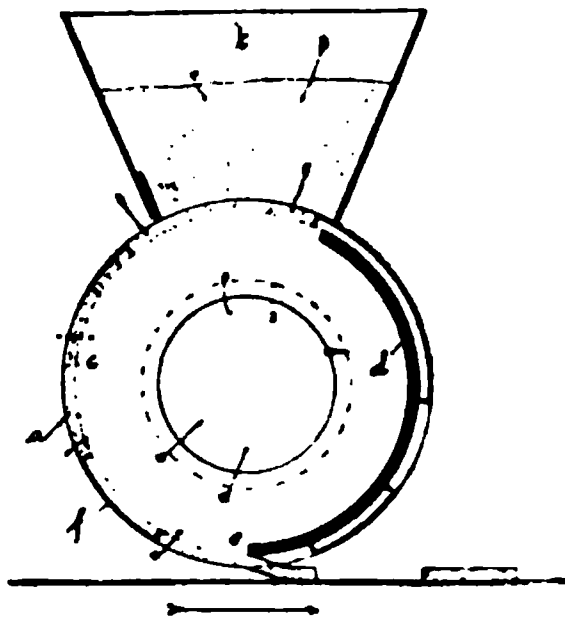
Herstellung von durchgehend gemasertem Linoleum o. dgl. Nach L. W. Seeser (D. R. P. Nr. 144 194) sind die das maserartige Verziehen der verschieden gefärbten Deckmasse herbeiführenden Erhöhungen anstatt am Unterlagstoff auf dem Umfang einer der Presswalzen angeordnet.

Hinterlegen von Linoleumdeckmasse o. dgl. mit einer Gewebbahn. Nach L. W. Seeser (D. R. P. Nr. 150 018) werden zwei Gewebbahnen der Deckmassebahn auf derselben Seite zugeführt, damit die an der Deckmassebahn anliegende Gewebbahn von der zweiten Gewebbahn in die Deckmasse hineingedrückt wird und die zweite Gewebbahn vom fertigen Product wieder abgezogen werden kann. — Walzvorrichtung für Linoleum von Seeser (D. R. P. Nr. 146 689).

Maschine zur Herstellung von Linoleummosaik durch Aufkleben von Deckmassetafeln auf eine Unterlage von H. W. Godfrey (D. R. P. Nr. 154 350).

Vorrichtung zum Auftragen gekörnter Deckmasse auf eine Unterlage zwecks Herstellung von Linoleum. Nach A. E. Friedrich (D. R. P. Nr. 154 813) wird die Deckmasse aus dem Trog *t* (Fig. 59) auf einen umlaufenden Siebcylinder *c* aufgeschüttet und daselbst in Folge eines im Innern des Cylinders erzeugten Vacuums vom atmosphärischen Aussendruck festgehalten, dessen Wirkung von einer über der Abgabestelle *o* vor der Innenwand des Siebcylinders angeordneten Platte *d* aufgehoben wird. Für die Herstellung durchgemusterten Linoleums wird auf den Siebcylinder, der dabei den Formboden bildet, eine cylindrische Form *f* aufgesetzt.

Fig. 59.



Walzendruckmaschine für Wachstuch u. dgl. von C. Schoening (D. R. P. Nr. 144 033).

Die für aufeinanderfolgende Behandlung des Waschgutes bestimmte Trommelwaschmaschine von Schimmel & Cp. (D. R. P. Nr. 155 942) ist mit einem von ihrem Antrieb zwangsläufig bewegten Zählwerk verbunden, dessen Zeiger an auf dem Zeigerblatt einstellbaren Marken die für die aufeinander folgenden Behandlungen festgesetzte Zeitdauer erkennen lässt. Der Bedienung der Maschine wird damit ein Anhalt gegeben, um die an der Maschine erforderlichen Umstellungen zur richtigen Zeit vorzunehmen. — Trommelwaschmaschine von A. E. Kohl (D. R. P. Nr. 143 384).

Nach Art der Hammerwalken wirkende Waschmaschine. Nach F. Austel (D. R. P. Nr. 148 500) sind die die Wäsche vor sich herschiebenden Hämmer pendelartig in Pfannen aufgehängt und werden mittels gelenkig mit ihnen und dem festen Gestell verbundener Handhebel bewegt.

Verfahren und Vorrichtung zum Bäuchen u. s. w. breitliegender Gewebe von F. C. Theis (D. R. P. Nr. 146 200). — Maschine zum Waschen, Spülen u. s. w. von Geweben in ausgebreitetem Zustand von J. Botzong (D. R. P. Nr. 135 127).

Fadenschlichtmaschine von G. A. Fredenburgh (D. R. P. Nr. 154 053 u. 154 257).

Nachbehandlung von geschlichteten (gestärkten) bez. appretirten Garnen und Geweben. Nach R. Bernheim (D. R. P. Nr. 153 288) werden die Garne oder Gewebe in ungespanntem Zustande, in einem Behälter liegend, der Einwirkung von gespanntem Dampf ausgesetzt, um ein starkes Lockern und Heben der Fasern herbeizuführen und damit der dem Waarengut anhaftenden, in bekannter Weise in Lösung gebrachten Schlichte (Appreturmasse) zu ermöglichen, gleichmässig in das Garn (Gewebe) einzudringen.

Streck- und Lüstrirmaschine für Strähngarn von E. Brocks (D. R. P. Nr. 147 677).

Seitliche Walzenrevolveranordnung für Walzenmangeln u. a. Gewebebahnen-Vorbereitungsmaschinen. Nach C. H. Weisbach (D. R. P. Nr. 147 799) ist der die zu bewickelnde Walze, die zu bearbeitende Walze und die bearbeitete Walze enthaltende Revolver unverschiebbar an einer oder an beiden Seiten der Maschine angebracht. Die zu bearbeitende Walze kann daher aus dem Revolver den sie aufnehmenden Arbeitsorganen auf den Gestellschienen zugeführt und nach der Bearbeitung wieder zu dem Revolver zugeführt werden, während die beiden anderen Walzen hierbei ungestört bewickelt und abgewickelt werden können.

Kalander für Gewebe. Nach Klenewefers Söhne (D. R. P. Nr. 152 223) sind über der untersten Metallwalze mehrere elastische Walzen angeordnet, die mit ihr unter der Wirkung einer gemeinsamen Belastungsvorrichtung zusammenarbeiten.

Trockenvorrichtung für Garne, Gewebe u. dgl. von Keith & Blackmann Comp. (D. R. P. Nr. 147 080). Die Trockenkammer ist mit einer nach Art eines Scheddaches ausgeführten Abdeckung versehen. Unter dieser entlang wird das Trockengut bewegt. Durch jede senkrechte Wandung eines Schrägdachs wird ein Trockenluftstrom eingetrieben, der vor und nach dem Durchgang durch das Trockengut erwärmt wird.

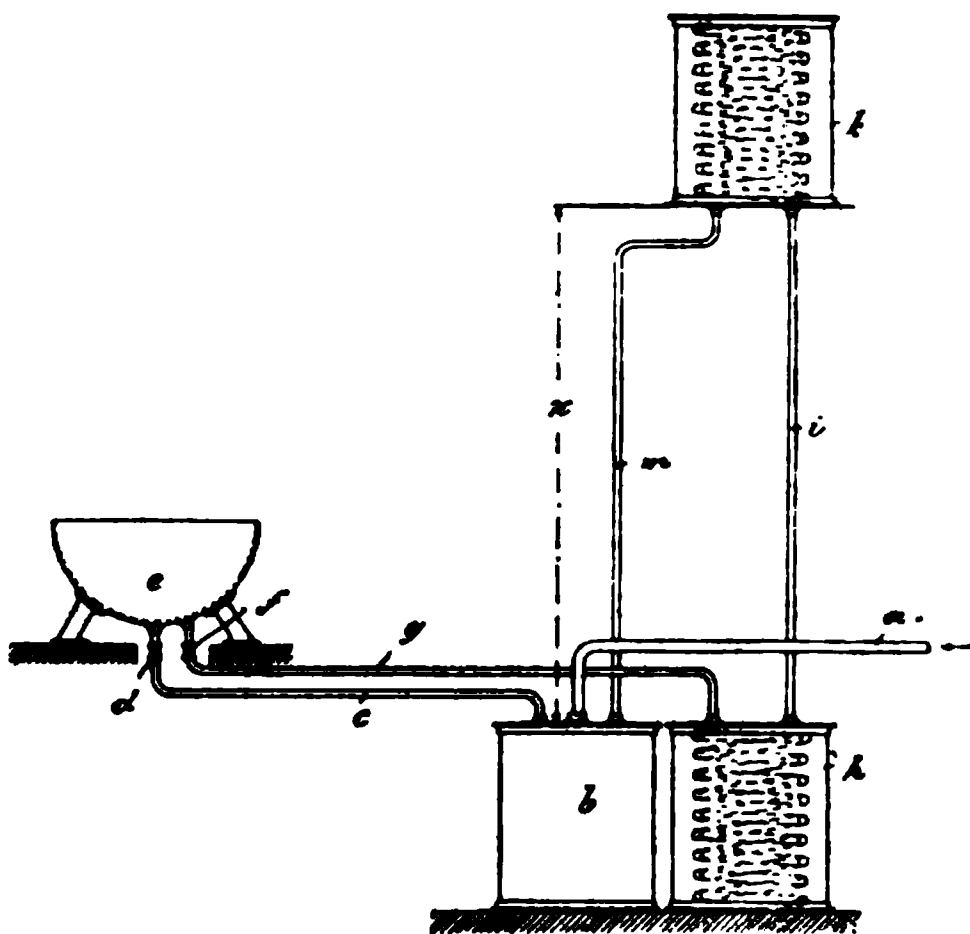
Trockenmaschine für Strähngarn von J. Jansen (D. R. P. Nr. 151 879). — Trockenvorrichtung für Faserstoffe mit wandernden Aufnahmekästen von B. Cohnen (D. R. P. Nr. 155 241).

Vorrichtung zum Behandeln von Geweben u. dgl. mit flüchtigen Lösungsmitteln von L. E. Barbe (D. R. P. Nr. 155 683).

Einrichtung für chemische Wäschereibetriebe zur Destillation und Rückführung der Waschflüssigkeit in das Druckfass von C. Martini und H. Hüneke (D. R. P. Nr. 152 775) besteht aus dem an die Druckluft- oder Druckgasleitung *a* (Fig. 60) angeschlossenen Druckfass *b*, aus welchem die Waschflüssigkeit durch die Leitung *c* nach Oeffnung des Hahnes *d* in das Waschgefäß *e* gedrückt wird. Nach dem Gebrauch der Waschflüssigkeit wird diese nach Schliessung des Hahnes *d* und Oeffnung des Hahnes *f* durch die Leitung *g* unmittelbar in das Destillir-

gefäss *h* übergeführt und hier verdampft; dann tritt sie in dampfförmigem Zustande durch die Leitung *i* in den hochliegenden Condensator *k* über. Da die Druckhöhe *x* des Condensators über dem Druckfasse *b* grösser ist als der in letzterem herrschende Druck, so fliesst das in dem Condensator *k* verflüssigte Benzin o. dgl. durch die Leitung *m* in einen Sammelbehälter, z. B. in das Druckfass *b*, selbstthätig zurück, indem es den in letzterem herrschenden Druck überwindet. Aus dem Druckfasse *b* kann die gereinigte Waschflüssigkeit alsdann wiederum durch die Leitung *e* in das Waschgefäss *c* übergeführt werden.

Fig. 60.



Patentirte Verfahren. Bleichen von vegetabilischen Faserstoffen. Nach R. Weiss (D. R. P. Nr. 147 821) werden die Faserstoffe mit einer in kreisender Bewegung er-

haltenen, zweckmässig durch ein Filter geführten, heissen Strontianlauge, welche u. U. gleichzeitig Baryt, Kalk, Natriumhydroxyd, Kaliumhydroxyd, Lithiumhydroxyd oder Ammoniak in Lösung enthält, behandelt.

Zum Bleichen von Fasern, Gespinnsten und Geweben in geschlossenen Kesseln wird nach G. Steinberg (D. R. P. Nr. 150 087) das Arbeitsgut zunächst zum Zwecke des Entlüftens und Aufschliessens unter abwechselnder Aenderung des Druckes im Behandlungsgefässe mit kreisender, beim Kreislauf luftleer gemachter Kochflüssigkeit und unmittelbar hierauf mit in gleicher Weise kreisender, luftleer gemachter Bleich- und Waschflüssigkeit unter steter Innehaltung eines höheren Druckes als des atmosphärischen im Behandlungsgefässe behandelt. Auf diese Weise wird der Zutritt von Luft während des gesamten Bleichverfahrens vermieden und in Folge dessen eine vollständige Durchdringung der Faser erzielt, ohne diese zugleich anzugreifen.

Zum Beizen und Färben von Wolle unter Verwendung von Metallbeizen werden nach H. Schrader (D. R. P. Nr. 153 640) die Säuren der Melasseschlempe an Stelle von Milchsäure u. dgl. verwendet. Diese Säuren, wohl vorwiegend Betaänsäure $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{OH}$ enthaltend, können in rohem oder gereinigtem Zustande angewendet werden. Zu ihrer Darstellung wird die passend concentrirte Flüssigkeit mit der zur Bindung des Alkalis erforderlichen Menge Schwefelsäure warm versetzt, worauf die von dem ausgeschiedenen Alkalisulfat getrennte

erkaltete Flüssigkeit nach etwa nochmaliger Krystallisation mit Fällungsmitteln für die Schwefelsäure behandelt wird. Falls es gewünscht wird, kann auch eine Entfärbung des Rohproductes mit Knochenkohle o. dgl. vorgenommen werden. (Vgl. J. 1903, 279.) — Es werden 100 k Wolle in ein Bad gebracht, welches 35 hl Wasser, 45 k Säure der Melasseschlempe und 1,5 k Kaliumbichromat enthält. In diesem Bade wird $1\frac{1}{2}$ Stunden gekocht, dann in kaltem Wasser gespült und geschleudert. Hierauf wird die feuchte Waare in ein saures Bad gebracht, welches auf 20 hl Wasser 2 k Alizarincyanin RR in Pulverform und 3 k Essigsäure enthält, und darin $\frac{5}{4}$ Stunden gekocht. Das Bad muss dann farbklar erscheinen. Hierauf wird in kaltem Wasser gespült, geschleudert und schliesslich getrocknet. — In der gleichen Weise wird auch mit anderen Farbstoffen, z. B. Alizarinblau SW, gefärbt. Die angewendeten Mengen sind z. B. 2 Proc. chromsaures Kali, 1,5 Proc. Melassesäure, 10 Proc. Alizarinblau SW. Mit natürlichen Farbstoffen wird in gleicher Weise gefärbt wie mit Theerfarbstoffen. Z. B. erhält man ein Schwarz mit 2 Proc. chromsaurem Kali, 1,5 Proc. Melassesäure und 15 Proc. Blauholzextract. — Die Mengen der Melassesäure können auch verändert werden. Man kann beispielsweise erheblich grössere Mengen von Melassesäuren anwenden als in dem oben angegebenen Beispiel, z. B. 7,5 Proc. Die Wirkung der Melassesäuren ist die gleiche wie diejenige von Milchsäure, Weinstein u. dgl. bei dem Beizen mit Chromaten. An Stelle des chromsauren Kalis können, falls der betreffende Farbstoff es nöthig macht, Alaun bez. Thonerdesalze, Eisenvitriol, Kupfervitriol oder Zinnsalz angewendet werden.

Herstellung von Indigo-Hydrosulfit-Küpen. Nach Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 152 907) geben die in der Indigowollblauerei gebräuchlichen Arten der Hydrosulfit-Küpe zwar bei richtiger Behandlung befriedigende Resultate, haben jedoch alle den Nachtheil, dass bei nicht ganz sachkundiger Führung die für die Wolle in erster Linie wichtigen Verhältnisse der Alkalität bez. Acidität nach oben oder nach unten verschoben werden, wodurch der Ausfall der Färbungen beeinträchtigt wird. — Zur Lösung des Indigoweiss sind Alkalien oder alkalische Erden erforderlich; Potasche kommt nur bei einer Art der Gährungs-Küpe in Frage, die naheliegende, ausschliessliche Verwendung des wegen der Schonung der Faser besonders geeigneten Ammoniaks scheiterte bis jetzt an dem Umstand, dass Indigoweiss in Ammoniak nur schwer und unvollständig löslich ist. — Zur Beseitigung der Uebelstände, die besonders durch einen der Färbung und der Wolle so nachtheiligen Ueberschuss von Alkali entstehen, und zur Erhöhung der Sicherheit der Küpenführung sind schon sehr viele Vorschläge gemacht worden. Man hat der Küpe neutrale Salze (Kochsalz, Glaubersalz u. s. w.) zugesetzt, welche in der That eine bis jetzt nicht völlig aufgeklärte Wirkung hervorrufen, die wahrscheinlich auf einer aussalzenden Wirkung beruht; ferner ist seit etwa 10 Jahren ein Küpen-salz im Handel, welches neben den angeführten Neutralsalzen noch Chlor-

ammonium als wirksamen Bestandtheil enthält. Die Anwendung von Ammoniaksalzen zum Wegnehmen des überschüssigen Alkalis: Kali, Natron oder Kalk bewirkt eine merkliche Verbesserung der Färbung in scharfen Küpen. Die Wirkung der Ammoniaksalze in der Hydrosulfit-Küpe ist ferner durch die Veröffentlichung im Handbuch der Färberei der Spinnfasern von Löwenthal 1900 S. 570, bekannt geworden. Indessen zeigt sich hierbei der Uebelstand, dass die auf diese Weise erhaltenen Färbungen, besonders in dunklen Nüancen, eine Neigung zum Abrussen besitzen, und ferner bewirkt ein zu grosser Zusatz von Ammoniaksalz in der Hydrosulfit-Küpe auch bei ziemlich grosser Verdünnung eine Fällung von Indigweiss, wodurch Störungen beim Färbeprocess verursacht werden können. Dieser Vorgang ist verständlich, da nach Wegnahme des Ueberschusses der Natronlauge bez. des Kalkes das an das Indigweiss gebundene Alkali sich des Chlors im Salmiak bemächtigt; da das entstehende Ammoniak das frei werdende Indigweiss nicht vollständig zu lösen vermag, fällt letzteres aus. Es ist daher möglich, mit Ammoniaksalzen, selbst wenn man deren wässerige Lösung vorher merklich ammoniakalisch gemacht hat, in kali-, natron- oder kalk-alkalischen Küpen das Indigweiss zum grössten Theil auszufällen. Die vorher natron- oder kalk-alkalische Küpe ist dann schwach ammoniak-alkalisch. So günstig letzterer Umstand für die Wollfärberei sein würde, so gibt doch das Verfahren in dieser Form dem Färber nicht die gewünschte Sicherheit, da das durch Ammoniaksalz ausgefällte Indigweiss der Färbung verloren gehen oder diese beeinträchtigen würde. — Die Wirkung von Leim, Stärke und Proteinstoffen bei Indigo-Küpen ist allgemein bekannt. Es wurde nun die Beobachtung gemacht, dass durch Ammoniaksalze bei Gegenwart von Proteinstoffen, Leim, Gummi, Stärke u. s. w. das Indigweiss aus den kali-, kalk- oder natronhaltigen Küpen entweder gar nicht abgeschieden oder in einer für die Färbung günstigen Form in Suspension gehalten wird, so dass man also zugleich eine schwach ammoniakalische Küpe und in dieser ein hervorragend farbfähiges Indigweiss hat; ferner hat sich gezeigt, dass diese Küpe gegenüber der gebräuchlichen Hydrosulfit-Küpe sehr haltbar und ausdauernd ist. — Die Wirkung des Leimes für sich ist bei der thierischen Faser sehr gering. Käme die Wirkung des Leimes bloss in einer Erhöhung der Affinität der Faser zum Farbstoff zur Geltung, so müsste sich die Wirkung des Salmiaks und Leimes addiren. Es wurde aber gefunden, dass durch das Zusammenwirken von Salmiak und Leim der Erfolg der beiden Einzelverfahren nicht nur addirt, sondern in einem viel höheren Verhältniss vermehrt wird. Diese Thatsache wurde durch Bestimmung des Indigos auf der Faser nachgewiesen. Bei den Färbungen wurde stets unter gleichen Bedingungen gearbeitet. Der Inhalt der Färbeküpen war in allen Fällen derselbe. Die Concentration betrug 1 g Indigo im Liter, die Temperatur stets 50°, die Färbedauer stets 20 Minuten. Das Wollquantum war in allen Fällen das gleiche. Ebenso wurden die gefärbten Wollen ganz gleichmässig gewaschen und getrocknet. Es wurde auf der Faser fixirt an Indigo:

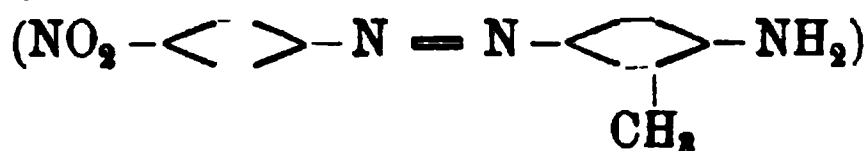
Ohne jeden Zusatz gefärbt	1,306 Proc.
Mit Leimzusatz allein gefärbt	1,498 „
Mit Salmiak allein gefärbt	2,538 „
Mit Salmiak und Leim nach Vorschrift gefärbt	4,031 „

Die Verbindung der beiden Einzelwirkungen von Salmiak und Leim ergibt also etwa das Doppelte des bei blosser Addition derselben zu erwartenden Betrags. Dadurch ist dem Färber die Möglichkeit gegeben, in wenigen Zügen möglichst rasch dunkle Töne zu erreichen und dadurch Arbeit zu sparen. Ein etwaiger Ueberschuss von Ammoniaksalz ist nach vollzogener molecularer Umsetzung des freien und an das Indigweiss gebundenen Alkalis indifferent und kann keinen Schaden verursachen. Das zuzusetzende Ammoniaksalz wird in allen Fällen so bemessen, dass es im äquivalenten Verhältniss zu dem verwendeten Aetzkali oder Aetznatron bez. dem Kalk steht, wobei ein so geringer Ueberschuss als Sicherheitsfactor genommen wird, dass von einer aussalzenden Wirkung nicht die Rede sein kann. Uebrigens hat die Prüfung gezeigt, dass das aus kali-, natron- oder kalk-alkalischen Küpen durch Ammoniaksalze (ohne Leim- u. s. w. Zusatz) ausfallende Indigweiss wirklich dieses selbst und nicht etwa ein Salz desselben ist. — Diese verbesserte Hydrosulfit-Küpe, welche kein fixes Alkali mehr enthält, zeigt mehrere für die Praxis ausserordentlich ins Gewicht fallende Vorzüge. Zunächst ist es für die Schonung des Wollmaterials von grösster Bedeutung, dass nach vollzogener Umsetzung die Küpe kein fixes Alkali mehr enthalten, sondern nur schwach ammoniakalisch sein kann; durch einen zu starken Zusatz von Ammoniaksalzen kann an diesem Resultat nichts geändert werden, wodurch also die Sicherheit der Arbeit eine fast unbegrenzte wird. Ferner hat es sich gezeigt, dass derartig angesetzte Küpen bei laufender Arbeit so haltbar und ausdauernd wie keine andere Küpenart sind; das bedeutet für die Praxis eine erhöhte Leistungsfähigkeit und eine Verbilligung gegenüber zur Zeit bekannten Arten der Hydrosulfit-Küpe. Der Grund für diese auffallende Erscheinung liegt vermuthlich in der der Luftoxydation unzugänglichen Form, in welcher das Indigweiss in der ammoniakalischen Küpenflüssigkeit durch den Zusatz von Leim u. dgl. gebracht und gehalten wird. Ein weiterer Vorzug ist die einfache Handhabung, deren Werth für die Verhältnisse der Praxis sehr hoch anzuschlagen ist; während die neuerdings vorgeschlagene saure Hydrosulfit-Leim-Küpe vom Färber ein fortwährendes, abwechselndes Ansäuern und Alkalischemachen unter Verwendung von Indicatoren verlangt, genügt hier ein einfacher Zusatz, der auch dann nicht schaden kann, wenn er zufällig zu gross ausfällt. Die Salmiak-Leim-Küpe hat weiter die werthvolle Eigenschaft, dass sie in wenigen Zügen ein sehr walkechtes, tiefes Blau herzustellen erlaubt, z. B. in zwei Zügen ein Mantelblau; in Verbindung mit den anderen guten Eigenschaften wird hierdurch die Arbeitsleistung der neuen Küpenart ganz ausserordentlich gesteigert. — Der beschriebene Küpenansatz und das Färbeverfahren sind nicht an eine bestimmte Form des Indigos gebunden, vielmehr ist hierfür jede Art des

Hydrosulfitansatzes geeignet: 1. der Ansatz mit Indigoblau, 2. der Indigweissansatz, 3. die Indigolösung, so dass es auch in dieser Hinsicht nicht nöthig ist, dem Färber einengende Vorschriften zu machen. — Der Ansatz der gekennzeichneten Küpe und das Färben auf derselben wird durch folgende Beispiele erläutert: Das zu der Färbung erforderliche Hydrosulfit wird durch Auflösen des Hydrosulfits concentrirt (B. A. S. F.) nach folgender Vorschrift hergestellt: In 50 l kaltes Wasser, dem $\frac{3}{4}$ l Natronlauge von 40° zugesetzt wurden, gibt man 10 k festes Hydrosulfit (B. A. S. F.), rührt bis zur Lösung, welche sehr leicht erfolgt, um und füllt am besten in Glasflaschen ab oder bewahrt in einem Fass mit gut schliessendem Deckel auf. Alle Angaben beziehen sich auf eine in dieser Weise hergestellte Hydrosulfitlösung concentrirt (B. A. S. F.). — Für lose Wolle (gewöhnlicher Hydrosulfit-Natronansatz). Inhalt der Färbeküpe 10 hl. Vorschärfen mit 400 cc Hydrosulfitlösung concentrirt B. A. S. F. — Ansatz der Stamm-Küpe: 5 k Indigo 20 Proc. B. A. S. F. (= 1 k Indigo rein 100 Proc.), 2,25 l Natronlauge 25° Bé., 15 l Hydrosulfitlösung concentrirt B. A. S. F. auf 50° erwärmen, $\frac{1}{2}$ Stunde stehen lassen. Nach Zugabe der Stamm-Küpe zur Färbeflotte gibt man 3 bis 4 l Leimlösung 1:10 (= 300 bis 400 g festen Leim) zu, geht mit der Wolle ein, zieht 5 Minuten um und lässt eine Lösung von 600 g Salmiak in 4 l Wasser langsam, unter Rühren des Färbegutes, in etwa 10 Minuten zufließen. Nach dem Salmiak-Zusatz bleibt die Wolle noch 5 Minuten im Bad, wird, wie üblich, zwischen Walzen ausgequetscht und an der Luft vergrünt. Färbedauer 20 Minuten. Temperatur 50 bis 52°. — B. Für Wollgarn (gewöhnlicher Indigweissansatz). Inhalt der Färbe-Küpe 20 hl. Vorschärfen mit 800 cc Hydrosulfit concentrirt B. A. S. F. Stamm-Küpe: 6 $\frac{2}{3}$ Indigweisspaste 15 Proc. B. A. S. F. (= 1 k Indigo 100 Proc.) werden in 1,1 l Natronlauge 25° Bé. gelöst und zu dieser Lösung 4 l Hydrosulfit concentrirt B. A. S. F. und 6 l kochendes Wasser zugegeben. Nach vollständiger Auflösung des Indigweiss wird die Stamm-Küpe in die Färbe-Küpe eingefüllt und dieser 6 bis 7 l Leimlösung (1:10) (= 600 bis 700 g Leim) zugesetzt. Hierauf lässt man unter denselben Bedingungen wie bei A. eine Lösung von 250 g Salmiak in 3 l Wasser langsam zufließen. Nach der Salmiakzugabe wird noch 5 bis 10 Minuten umgezogen, dann das Garn abgewunden und vergrünt. Da die Indigweiss-Küpe zum Ansatz weniger Natronlauge bedarf, wird hier auch die Zugabe von Salmiak entsprechend verringert. — C. Für Kammzug, gefärbt auf dem Apparat von Obermaier (gewöhnlicher Hydrosulfit-Natronansatz). Inhalt 10 hl. Im Behälter 25 bis 30 k Kammzug. Vorschärfen mit 500 cc Hydrosulfit. Stamm-Küpe: 7,5 k Indigo, 20 Proc. B. A. S. F. (= 1,5 k Indigo 100 Proc.), 3,37 l Natronlauge 25° Bé., 20 l Hydrosulfitlösung concentrirt B. A. S. F. auf 50° erwärmen, etwa $\frac{1}{2}$ Stunde stehen lassen. Nach beendeter Reduction des Indigos wird die Stamm-Küpe eingefüllt und der Färbeflotte 4 l Leimlösung 1:10 (= 400 g Leim) zugegeben. Der Salmiakzusatz beträgt: 1 k Salmiak, gelöst in 5 l Wasser. Die Zugabe der Salmiaklösung und das

Färben geschieht wie unter A. besprochen. — Der Salmiakzusatz wird, entsprechend der grösseren Menge Natronlauge, hier gesteigert. Das Führen der Küpen geschieht mittels der betreffenden Stamm-Küpen, wie beschrieben, unter Zusatz zuerst der halben, dann der drittel Menge Leim und der ganzen Menge Salmiaklösung, welche dem Alkaligehalt der zugegebenen Menge der Stamm-Küpen entspricht. Statt Salmiak kann man auch andere Ammoniaksalze in äquimolekularen Mengen anwenden. Wird die Küpe bei längerer Arbeit grün, so genügt ein Zusatz von $\frac{1}{2}$ bis 2 l Hydrosulfitlösung auf 10 hl zur Wiederherstellung.

Zur Herstellung echter unlöslicher rothbrauner Azofarbstoffe auf der Faser diazotiren die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 155 396) das p-Nitrobenzolazo-o-toluidin und kuppeln mit β -Naphthol auf der Faser. Die Nuance der auf β -Naphthol erhaltenen Granatfarbe kommt dem alten Alizaringranat sehr nahe. Die erhaltene Farbe ist nahezu ebenso echt, aber noch schöner als die mit Alizarin hergestellte. Ausserdem hat das neue Granat die werthvolle Eigenschaft, sich mittels Hydrosulfits NF Höchst (Hydrosulfit-Formaldehyd) rein weiss ätzen zu lassen. Gegenüber der Verwendung anderer Basen, wie α -Naphthylamin u. s. w., bietet diejenige des p-Nitrobenzolazo-o-toluidins noch den Vortheil, dass man zu seiner Diazotirung kein Eis benöthigt, da diese bei einer Temperatur von 15 bis 20° ausgeführt werden kann. — Uniformfärbung: 25,6 g p-Nitrobenzolazo-o-toluidin



werden mit 300 ccm Wasser und 30 cc Salzsäure 22° Bé. gelöst und diese Lösung wird mit 200 cc kaltem Wasser abgekühlt. Hierzu fügt man bei etwa 15° 26 cc Nitritlösung (290 g im Liter). Nach vollständiger Diazotirung wird mit 30 g Natriumacetat neutralisirt und mit Wasser auf 1 l eingestellt. Der Stoff oder das Garn wird mit β -Naphthol in gewöhnlicher Weise präparirt, getrocknet, in vorstehender Diazolösung entwickelt, gewaschen und u. U. geseift. — Verwendet man anstatt β -Naphthol eine Grundirung mit α -Naphthol oder Gemischen von beiden, so erhält man ganz dunkle, volle Puce-Nüancen.

Verfahren zur Erzeugung von Weiss- und Bunt-Reserven auf vegetabilischen Gespinnsten oder Geweben für Farbstoffe (Indigo ausgeschlossen), welche in alkalischer Flotte gefärbt werden, besonders die sog. Schwefelfarben, der Badischen Anilin- u. Sodafabrik (D. R. P. Nr. 153 146) besteht darin, dass man auf den Stoff eine Reserve aufdruckt, welche Salze von Metallen, wie Aluminium, Blei, Kupfer, Eisen, Chrom, Nickel, Kobalt, Zink oder Mangan, enthält, sodann trocknet und mit Lösungen von kohlensauen bez. ätzenden Alkalien oder anderen alkalisch wirkenden Salzen mit oder ohne Zusatz der betreffenden Farbstoffe pflatscht und dann in üblicher Weise nach gutem Trocknen ausfärbt. — Die Baumwolle wird entweder

auf der Perrotine oder Rouleauxdruckwalze mit folgender Reserve bedruckt: 20 k schwefelsaures Blei in Teig, 7,5 k Bleizucker, 12,5 k salpetersaures Blei, 3 k Kupfersulfat, 6 l salpetersaures Kupfer 45 bis 50° Bé., 3 k Alaun, 3 k Leiogomme, 4 k hell gebrannte Stärke, 8 k Gummilösung 1:1, 0,5 k Talg. Geeignet ist u. a. auch folgende Reserve: 10 l klare Lösung von Kupferacetat 1:5, 100 g Kupfervitriol und 1 k Weizenstärke, 1 k dunkel gebrannte Stärke, 100 g Talg. Die bedruckte Waare wird getrocknet und überpflatscht mit z. B. einer concentrirten wässerigen Lösung von Potasche von 1,54 spec. Gew., hierauf abermals gut getrocknet und alsdann gefärbt mit der Foulardmaschine in einem Bad, welches für 1 hl Färbeflotte enthält: 2 k Immedialblau CR, 1 k Schwefelnatrium, 0,5 k Natronlauge 40° Bé., 2 k Kochsalz. Die Färbung wird alsdann gedämpft, gewaschen, gesäuert und getrocknet. Soll die Färbung mit Indigo übersetzt werden, so braucht vor dem Ueberfärben nicht gewaschen zu werden. Das Uebersetzen kann direct in der Hydrosulfitnatronküpe erfolgen. Erst hierauf wird gesäuert, gewaschen und getrocknet. — Auf diesem Wege werden Weiss-Reserven erhalten. Sind Bunt-Reserven beabsichtigt, z. B. Gelb oder Orange, so wird dieser Erfolg durch einen nachträglichen Durchzug in einem Bad von Bichromat in bekannter Weise erreicht. Man kann auch der Pflatschdruckfarbe selbst die betreffenden Schwefelfarbstoffe ganz oder theilweise zusetzen. In diesem Falle pflatscht man z. B. mit: 1 hl Lösung von Potasche 40° Bé., 5 k Melanogenblau B (Pat. 114 267), 5 l Wasser, 2 k dunkel gebrannter Stärke. Darauf wird getrocknet und in üblicher Weise mit Schwefelfarbstoffen ausgefärbt oder auf der Hydrosulfitnatronküpe entwickelt.

Zum Bedrucken von Geweben mit Schwefelfarbstoffen wird nach *Fabriques de produits chimiques de Thann et de Mulhouse* (D. R. P. Nr. 148 964) der Farbstoff aus seiner schwefelalkalischen Lösung ausgefällt und bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschen. Die Paste enthält neben dem Farbstoffe selbst noch mehr oder weniger grosse Mengen von freiem Schwefel. Die Farbstoffpaste wird nun mit Verdickungsmitteln, Natrium- oder Kaliumbicarbonat und u. U. etwas Natrium-, Kalium- oder Ammoniumthiosulfat, angeteigt und ist für den Aufdruck fertig. In diesem Zustande greift sie die Kupferwalzen nicht an. Nach dem Drucken wird getrocknet und gedämpft. Unter dem Einflusse des Dampfes bildet sich Schwefelalkali und Thiosulfat. Die Farbe, welche durch diese Mittel löslich gemacht wird, dringt in das Gewebe ein und befestigt sich auf demselben vollkommen wasch- und seifenecht. — Alle bis jetzt untersuchten Schwefelfarbstoffe, z. B. Katigenfarben, Immedialfarben, Sulfogenfarben, Pyrolschwarz und Kryogenschwarz, lassen sich in dieser Weise aufdrucken. Unter Umständen kann es vortheilhaft sein, der Paste noch etwas fein vertheilten Schwefel zuzusetzen. — I. 10 g Katigen-Indigoblau (von Bayer), in Teig, wie vorbeschrieben hergestellt, 50 g Traganthverdickung, 20 g Natriumbicarbonat, 10 g Natriumthiosulfat, 10 g Wasser. — II. 10 g Immedialreinblau in Teig (von Casella), 50 g Traganthverdickung,

30 g Natriumbicarbonat, 10 g Wasser. Man druckt, trocknet, dämpft, wäscht und seift kochend. Man erhält auf diese Weise ein seifenechtes, dunkles Blau, welches das Weiss nicht anfärbt. Durch Verschneiden der Stammfarbe mit Verdickung erhält man hellere Töne. — III. 50 g Immedialschwarz V extra (von Casella), in Teig, wie vorbeschrieben hergestellt, 25 g Traganthverdickung, 20 g Natriumbicarbonat, 5 g Natriumthiosulfat. — IV. 50 g Immedialschwarz FF extra (von Casella), in Teig, wie vorbeschrieben hergestellt, 25 g Traganthverdickung, 20 g Natriumbicarbonat, 5 g Thiosulfat. — V. 50 g Sulfogenbraun G (Basel), in Teig, wie vorbeschrieben hergestellt, 25 g Traganthverdickung, 20 g Natriumbicarbonat, 5 g Natriumthiosulfat. — Setzt man der Druckfarbe kleine Mengen Schwermetalle, z. B. Kupfer, Eisen oder Zink, in Form ihrer Carbonate zu, so verbindet sich das Metall beim Dämpfen mit dem Schwefelfarbstoff, wodurch die Nüance modificirt und die Echtheit erhöht wird. — Nimmt man weniger Verdickungsmittel, so dass die Farbe flüssiger ist, so kann man auch den Stoff mit derselben klotzen und durch nachheriges Dämpfen einfarbige Ausfärbungen (sog. Uni-Böden) erhalten. — Sowohl unter der Druck- wie unter der Klotzfarbe kann man weisse oder bunte Reserven erhalten, indem man eine saure Reserve (wie auch z. B. Aluminiumsulfat) u. U. unter Zusatz passender Farbstoffe vor dem Dämpfen aufdruckt. — Die Schwefelfarbstoffe können auch unter Zusatz der nöthigen Menge Xanthogenat verdickt aufgedruckt und durch Dämpfen auf den Stoff fixirt werden.

Zum Bedrucken von Kammzug (Vigoureuxdruck) wird nach J. M. Gaudit (D. R. P. Nr. 155 804) der Kammzug nach Bedarf gereinigt, gebleicht, gebeizt oder gefärbt und hierauf in nassem Zustande unter Wegfall des vorherigen Ausbreitens durch die Nadelstabstrecke ein- oder beiderseitig bedruckt.

Zum Bedrucken von Geweben wird nach H. Schmid (D. R. P. Nr. 155 727) mittels Beize zunächst ein Grundmuster aufgedruckt. Auf dieses druckt man mit einem Farbstoff, der durch die vorgedruckte Beize fixirbar ist, ein von dem ersten verschiedenes Muster. Bei der Weiterbehandlung des Gewebes, z. B. beim Dämpfen, Waschen, bleibt der Farbstoff nur an denjenigen Stellen haften, wo er durch die Beize fixirt wird. Die Reihenfolge des Druckens kann auch umgekehrt werden.

Um wollenen Geweben durch Bedrucken das Aussehen von solchen gesprenkelten Stoffen zu geben, die aus mehrfarbigem Garn hergestellt sind, werden nach C. Haase (D. R. P. Nr. 152 014) Aetzalkalien in den gewünschten, unbestimmten Mustern aufgedruckt, dann die Waare mit Metallsalzlösungen behandelt und darauf ausgefärbt. Das Gewebe wird mit folgender Masse bedruckt: 500 g Dextrin 1:1, 400 g Natronlauge von 45° Bé., 100 g Glycerin. Nach dem Druck wird das Gewebe entweder erst getrocknet oder nass durch ein Bad geleitet, welches aus einer 5 bis 10proc. Chlorzinnlösung besteht, und hierauf in Wasser gewaschen; dann wird in einem schwach

sauren Bade ausgefärbt. Ausser der Natronlauge können für das Bedrucken auch andere Alkalien, z. B. Ammoniak oder Kalilauge, Verwendung finden, und das Chlorzinn des Bades kann durch andere Metallsalzlösungen, z. B. durch oxalsaures Zinn, essigsaure Thonerde oder Zinksulfat, ersetzt werden. Nachstehend folgen noch einige weitere Beispiele einer derartigen Behandlung. Druck: 250 g Gurafin, 750 g Ammoniak; Bad: 8 Proc. Lösung von oxalsaurem Zinn. — Druck: 500 g Traganthonlösung 1:3, 400 g Kalilauge von 40° Bé., 100 g Glycerin; Bad: 5 Proc. Lösung von Chlorzinn. — Druck: 500 g Traganthonlösung 1:3, 400 g Natronlauge von 45° Bé., 100 g Glycerin; Bad: Lösung von essigsaurer Thonerde von 2° Bé. — Druck: 500 g Traganthonlösung 1:3, 400 g Kalilauge von 40° Bé., 100 g Glycerin; Bad: 3 Proc. Lösung von Zinksulfat. — Gurafin und Traganthon sind seit einiger Zeit in den Verkehr gebrachte Verdickungsmittel, welche viel für Woll-druck Verwendung finden. Gurafin ist ein gereinigtes, löslich gemachtes, natürliches Gummi, welches aus sog. unlöslichen, natürlichen Gummi hergestellt wird. Traganthon ist eine bestimmte Art von Traganth, und zwar persischer Traganth (Imban).

Zum directen Bedrucken von Stoffen aus mercerisirter Baumwollkette und Eisengarnschuss mischen Linkenbach & Holzhausen (D. R. P. Nr. 152 016) einen in Alkohol gelösten Farbstoff mit einem aus einer alkoholischen Lösung von Schellack oder gleichwerthigem Pflanzenharz bestehenden Verdickungsmittel und tragen die so erhaltene Druckfarbe mittels der Walze oder einer Druckplatte direct auf den Stoff auf. Empfohlen werden 3 Th. Alkohol, 1 Th. Schellack, 1 Th. Farblösung. — Diese Druckfarbe ist auch in kaltem Zustande dünnflüssig. Sie überwindet sozusagen den Widerstand des Apprets des Eisengarns und durchtränkt den Ketten- und den Schussfaden beim einfachen Auftragen mit der Walze oder mit einer Druckplatte, ohne zu verlaufen. Sie haftet nicht bloss äusserlich auf dem Stoff, sondern wird von diesem aufgenommen. Einer Nachbehandlung zum Fixiren der Farbflüssigkeit auf dem Stoffe bedarf das so bedruckte Gewebe nicht. Es behalten deshalb das Eisengarn des Schusses, sowie das mercerisirte Garn der Kette ihre besonderen Eigenschaften, Griff, Glanz und Glätte bei.

Gemischtes, im Stück mehrfarbig färbbares Gewebe. Nach A. Wagner (D. R. P. Nr. 152 432) kann man durch Verspinnen einer Celluloseacetatlösung Fäden erhalten, welche beim Färben keine Farbe annehmen und sich daher als Zier- und Effectfäden für gemischte, im Stück mehrfarbig zu färbende Gewebe verwerthen lassen, sofern man bei der Verarbeitung dieser Celluloseacetatfäden starke Alkalien völlig ausschliesst und dadurch die theilweise oder gänzliche Wiederabspaltung des Essigsäurerestes vermeidet. — Um zu verhüten, dass das Celluloseacetat bei der Vorbehandlung der gemischten Gewebe vor dem eigentlichen Färbeprocess zersetzt wird, können die Celluloseacetatfäden noch mit Nitrocellulose überzogen sein, welche besonders gegen Alkalien und

basische Farbstoffe, aber auch gegen heisse Säuren widerstandsfähiger ist als Celluloseacetat. — Eine farblose oder gefärbte Lösung von Celluloseacetat in Essigsäureanhydrid, Eisessig, Chloroform u. s. w. wird in üblicher Weise versponnen, wobei als Fäll- und Waschmittel reines oder schwach ammoniakalisches Wasser verwendet wird. Die erhaltenen Fäden werden sodann mehrmals durch eine verdünnte Lösung von Nitrocellulose in reinem oder schwach alkoholhaltigem Aether gezogen und mit anderen Textilfäden verwebt. Beim Ausfärben der so hergestellten Gewebe im Stück, welches bei Mischungen mit pflanzlichen Fasern am besten mit direct ziehenden Baumwollfarbstoffen, besonders aber mit Schwefelfarbstoffen, bei Mischungen mit Wolle mit sauren Wollfarbstoffen geschieht, nehmen die Celluloseacetatfäden keinen Farbstoff auf und erscheinen daher weiss bez. in der vorher angewendeten Farbe. Der Nitrocelluloseüberzug verhindert hierbei eine Zersetzung des Celluloseacetats bei der Vorbehandlung mit alkalischen Flüssigkeiten und beim Ausfärben mit basischen Farbstoffen.

Zur Erzeugung verschiedenfarbiger Effecte auf eintönig gefärbten Spitzen werden nach C. R. Eichhorn (D. R. P. Nr. 149 286) diejenigen Stellen der Waare, welche weiss erscheinen sollen, mit die Farbe angreifenden Beizmitteln (beispielsweise in Wasser gelöstem Chlorkalk) betupft.

Zur Hervorbringung von Farbmustern auf Geweben o. dgl. wird nach C. L. Burdick (D. R. P. Nr. 152 919) mittels einer ersten Schablone zunächst eine Schutzmasse zum Decken der nicht mit Farbe zu versehenden Stellen auf das Webstück aufgetragen. Als dann wird unter Verwendung einer zweiten Schablone, deren Musterausschnitte die vorher abgedeckten Stellen übergreifen, die Farbe auf den Stoff etwa durch Aufspritzen aufgetragen und hierauf die Schutzmasse von dem Stoff wieder entfernt, so dass also nur noch das gewünschte Farbmuster verbleibt.

Zur Metallisirung von Faserstoffen, aus Faserstoffen hergestellten Erzeugnissen, Leder u. dgl. wird nach A. Forster (D. R. P. Nr. 150 825) den als Bindemittel für das Metallpulver dienenden Nitrocelluloselösungen ein Zusatz von Wasser gegeben. Durch den Wasserzusatz wird die Consistenz der Nitrocelluloselösungen verändert, die ursprünglich dünnflüssige Lösung wird zähflüssig und die Folgen hiervon sind: dass die Metallpulver beim Metallisiren in dieser verdickten Lösung besser suspendirt bleiben und damit ein besonderer gleichmässigerer Metallüberzug erzielt wird, und dass die Faserstoffe, ebenso auch Papier, Leder u. dgl., nach dem Metallisiren in beinahe unveränderter Weise biegsam und geschmeidig bleiben. Dieser Umstand ist darauf zurückzuführen, dass die zähflüssige Lösung nur die Oberfläche überzieht und nicht, wie die dünnflüssige Lösung, auch die Hohlräume der Fasern bez. die Poren des Leders mit Collodium auskleidet. Das Metallpulver haftet an der Faser, die gegebenenfalls vorgetrocknet werden muss, so fest, dass die metallisirten Gegenstände, z. B. Garne, Gewebe, auch auf solchen

Maschinen verarbeitet werden können, auf denen dies bisher wegen ungenügender Biugsamkeit oder mangelnder Festigkeit des Ueberzuges nicht möglich war.

Färben von Haaren u. dgl. Nach Angabe der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 154 652) eignet sich das 1.2-Naphtylendiamin in hohem Maasse zum Färben von Haaren und Federn, und zwar liefert dasselbe Färbungen von schöner blonder bis hellbrauner Farbe, wie sie namentlich für das Färben von menschlichen Haaren besonders geschätzt wird. Die erzielten Färbungen sind ausserdem durch sehr grosse Reibechtheit, Waschechtheit und Lichtbeständigkeit ausgezeichnet. Das 1.2-Naphtylendiamin ist, wie pharmakologische Versuche ergeben haben, ein relativ ungiftiger Körper und übt einen Reiz auf die Haut nicht aus. — Zur Verwendung gelangt das 1.2-Naphtylendiamin zweckmässig in Form einer schwach alkalisch gemachten Lösung in verdünntem Alkohol; soll diese Lösung längere Zeit aufbewahrt werden, so setzt man ihr zur Erhöhung ihrer Beständigkeit vortheilhaft etwas Sulfit zu. Um mit dem 1.2-Naphtylendiamin zu färben, kann man entweder die Haare mit der angegebenen Lösung tränken und hierauf mit einer Lösung behandeln, welche ein geeignetes Oxydationsmittel, wie z. B. Wasserstoffsuperoxyd, enthält, oder aber man fügt kurz vor dem Färben die erforderliche Menge des Oxydationsmittels der Lösung des Naphtylendiamins zu und behandelt die zu färbenden Haare u. s. w. mit dieser Mischung. — In ähnlicher Weise wie das 1.2-Naphtylendiamin verhalten sich dessen Sulfosäuren.

Zum Glätten und Glänzendmachen von Pflanzengeweben zerstört A. N. Dubois (D. R. P. Nr. 150 797) die Rauheit bedingenden Oberflächenfuseln durch Einwirkung von Säure und entfernt sie alsdann durch Reiben, worauf die Säure sofort durch Neutralisation unschädlich gemacht wird. Zur Ausübung dieses Verfahrens wird eine Säure benutzt, welche auf 400 Th. Wasser, 4 Th. Schwefelsäure von 66° B. oder 12 Th. Salzsäure von 22° oder 7 Th. Salpetersäure von 36° enthält. Auch eine Mischung dieser Säuren, sowie organische Säuren können verwendet werden. In diese Lösung werden die Gewebe etwa $\frac{1}{2}$ Stunde eingetaucht, worauf die überschüssige Säure z. B. durch Ausschleudern entfernt wird. Nun werden die Gewebe bis auf 33° erwärmt und durcheinander gerieben. Alsdann erfolgt eine Trocknung mittels Ventilatoren und weitere Erhitzung auf 50°, worauf unter fortwährender Reibung die Oberflächenfuseln abgebrochen werden. Die Gewebe werden dadurch glatt und erhalten Glanz. Darauf lässt man die Gewebe abkühlen und bringt sie in ein Bad von kohlensaurem Natron, kohlensaurem Kali, Ammoniak o. dgl., etwa zu 5 Th. auf 100 Th. der Gewebe. Sie werden alsdann gut ausgewaschen, durch Schleudern getrocknet und nun in der gewöhnlichen Weise weiter behandelt.

Um Gewebe u. dgl. schwer entzündlich zu machen, werden nach W. Warr (D. R. P. Nr. 151 641) dieselben gewaschen, getrocknet, dann mit einer Natriumstannatlösung von 1,04 bis 1,08 spec.

Gew. behandelt. Nachdem der Ueberschuss dieser Lösung durch Auswringen oder sonstwie entfernt ist, wird der Stoff in einem Bade gesättigt, das Titan, beispielsweise als Chlorid, Sulfat oder Oxalat enthält. In jedem Falle muss es eine Titanverbindung sein, aus der im Verlauf der nachfolgenden Behandlung Titansäure in unlöslicher Form abgeschieden werden kann. Eine Lösung, die 3 k krystallisirtes Titannatriumsulfat in 10 l Wasser enthält, hat sich als zweckmässig erwiesen; der Gehalt der Lösung ist jedoch entsprechend den Eigenschaften der zu behandelnden Waaren abzuändern. Nach der Behandlung mit einer Titanverbindung trocknet man die Stoffe zweckmässig nicht vor der Weiterbehandlung, da dies eine, wenn auch geringe, Qualitätsverschlechterung des Endproducts mit sich bringt. — Der Lösung der Titanverbindung, in welche man die nicht getrockneten Stoffe bringt, setzt man etwa 0,75 k Ammoniumsulfat zu, da hierdurch die nachfolgende Abscheidung der Titansäure begünstigt wird. Die nicht getrockneten Stoffe werden zur Entfernung des Ueberschusses der Lösung ausgewrungen und darauf in ein alkalisches Bad gebracht. Dies hat den Zweck, die Titansäure niederschlagen und in oder auf dem Stoff zu fixiren. Zu dieser Fällung können alle bekannten alkalischen Lösungen verwendet werden. Als zweckmässig hat sich eine Natriumsilicatlösung von etwa 1,1 spec. Gew. erwiesen. Endlich werden die Stoffe gewaschen und nach Bedarf appretirt. Die Behandlung mit Natriumstannat kann auch wegbleiben, da die Entzündbarkeit der Stoffe schon durch das Fixiren der Titansäure allein wesentlich vermindert wird. Bei Verwendung von Natriumstannatlösung wird jedoch ein noch besseres Resultat erzielt.

Zum Behandeln von Rohbaumwolle, baumwollenen Gespinnsten oder Geweben, zum Zwecke, sie feuersicher zu machen und ein Abnehmen der Feuerbeständigkeit auch nach mehrmaligem Waschen zu verhüten, tranken W. H. Perkin und Whipp Brothers (D. R. P. Nr. 150 465) die Stoffe mit der Lösung eines zinn-sauren Salzes und behandeln nach dem Trocknen mit einem löslichen Metallsalz, z. B. mit essigsaurem Zink, essigsaurem Aluminium, schwefelsaurem Kupfer oder schwefelsaurem Nickel. — Die Stoffe werden mit einer Lösung von zinnsaurem Natron von 22° B. behandelt, hierauf getrocknet und dann der Einwirkung einer Lösung von essigsaurem Zink von 16° B. ausgesetzt. Schliesslich werden die Stoffe getrocknet und gedämpft. Enthalten die Stoffe Stärke, so empfiehlt es sich, diese zuerst auszuwaschen, bevor man die Stoffe der Behandlung unterwirft. Man kann auch die Behandlung dadurch unterstützen, dass man die Stoffe zunächst durch eine schwache Lösung von Olein, Seife, löslichem Oel oder Glycerin hindurchzieht. Kommen zwei Bäder bei der Behandlung der Stoffe zur Verwendung, so kann man auch dem ersten Bade etwas Olein, Seife o. dgl. zusetzen, vorausgesetzt, dass dasselbe in dem Bade löslich ist. Man behandelt in diesem Falle die Stoffe zunächst in einem Bade, welches 50 Th. einer Lösung von zinnsaurem Natron von 17° B. und 1 Th. einer Lösung von Olein von 25 Proc. Stärke oder 1 Th. eines

gewöhnlichen löslichen Handelsöls oder Glycerin enthält. Die Stoffe werden alsdann getrocknet und hierauf in einem zweiten Bade behandelt, welches 8 Th. einer Lösung von essigsaurem Zink von 17° B. und 5 Th. Essigsäure von 2° B. enthält. Hierauf werden die Stoffe getrocknet und gedämpft.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 152 471) werden die mit zinnsauren Salzen imprägnirten und wieder getrockneten Gewebe nachträglich mit Ammoniaksalzlösungen durchtränkt und erhitzt. Die Fällung der Zinnsäure in der Faser geht hierbei sehr schnell und vollständig vor sich. Der zu behandelnde Stoff wird mit zinnsaurem Natron von 24° Bé. in der Kälte gründlich getränkt, indem man ihn über Rollen zweimal durch die in einem Holzbottich befindliche Lösung hindurchzieht. Dann wird der Stoff zwischen Rollen ausgequetscht und getrocknet, indem man ihn über heisse Bleche zieht. Der Stoff wird alsdann durch einen zweiten Holzbottich geführt, welcher eine Lösung von Ammoniumsulfat von 10° Bé. enthält. Schliesslich wird der Stoff, der nunmehr zinnsaures Natron und Ammoniumsulfat enthält, über eine grosse Anzahl heisser Bleche gezogen. In Folge dieser Behandlung in der Wärme wird die Zinnsäure in der Faser vollständig gefällt.

Um Stoffe wasserfest und luftdicht zu machen, wollen E. Mertens und F. Dannert (D. R. P. Nr. 147 029) Verdickungsmassen aus Wurzeln von Pflanzen der Familie der Amorphophalleen, insbesondere von der Gattung Conophallus verwenden. Diese Verdickungsmassen unterscheiden sich von der Stärke oder stärkeartigen Körpern dadurch, dass sie 1. als Pulver schon in kaltem Wasser aufquellen, während Stärke höhere Temperaturen dazu verlangt; 2. in Folge häutiger Ein- und Auflagerungen an sich luftdichte Ueberzüge oder Appreturen bilden, während Stärke eine staubende, pulverige Appretur ergibt, welche luftdurchlässig ist; 3. dass die angewendete, getrocknete Masse in hohem Maasse hygroskopisch ist, schimmelt und sich schnell zersetzt, während Stärke haltbar ist. Von der luftdichtmachenden Eigenschaft dieser Producte ausgehend und unter Berücksichtigung der Thatsache, dass alle bekannten Stoffe, welche elastische, wasserfeste Ueberzüge hinterlassen, wie Kautschuklack u. dgl., in dünnen Schichten nie luftdicht sind, sollen die Eigenschaften beider Körpergruppen zur Erzielung eines neuen Erfolges verwerthet werden, indem sie gleichzeitig oder nacheinander zum Imprägniren bez. Ueberziehen von Stoffen bez. Gegenständen benutzt werden. — Es wird dadurch erreicht, dass die sehr leichte und billigere Amorphophallusmasse, die an sich luftdicht macht, in Verbindung mit dem wasserfesten Ueberzug ein wasserfestes und luftdichtes Product liefert, ohne dass dabei die Gefahr besteht, dass die hygroskopische Verdickungsmasse sich zersetzt oder durch Schimmelbildung undicht werden könnte. Es wird ferner erreicht, dass die in dünnen Schichten aufgetragenen Stoffe, wie Kautschuk u. dgl., welche an sich wasserfest, aber nicht luftdicht sind, in Verbindung mit obigen Verdickungsmassen beide Eigenschaften zeigen.

Zur Herstellung wasserdichter Stoffe werden diese nach M. G. Peters und J. A. Shepherd (D. R. P. Nr. 153 060) mit einer aus Leinöl, Tragasolgummi und Siccativ bestehenden Masse u. U. unter Zusatz geeigneter Füllmittel imprägnirt. Gummitragasol wird (Pat. 89 435) aus der Frucht des Johannisbrottes hergestellt. Die Mengenverhältnisse der Mischung, welche jedoch in mancher Weise abgeändert werden können, sind etwa 15 Th. gekochtes Leinöl, 5 Th. Gummitragasol und $\frac{1}{2}$ Th. eines Trockenmittels. Die Verwendung des Gummitragasols an Stelle eines Theiles des bisher benutzten Leinölfirnisses bietet wesentliche Vortheile. Ausser der Verbilligung des Oels wird dessen Ausgiebigkeit in hohem Maasse vergrössert, d. h. es ist zur Herstellung eines gleich guten Anstriches mit dem neuen Anstrichmittel eine geringere Menge erforderlich, als zum Anstreichen desselben Gegenstandes mittels Leinöls allein.

Um Stoffe unter Erhaltung ihrer Luft- und Schweissdurchlässigkeit wasserdicht zu machen, werden sie nach A. Bolom (D. R. P. Nr. 141 411) zuerst mit einer Lösung von essigsaurer Thonerde und nach dem Trocknen mit einer Lösung von Wollfett in einem flüchtigen Lösungsmittel durchtränkt.

Das Federdichtmachen von Bettzeugen geschieht nach F. Stockinger (D. R. P. Nr. 153 034) durch die Verwendung eines Mittels, welches dadurch erhalten wird, dass reines Bienenwachs mit Kernseife zu gleichen Theilen unter Wasserzusatz bis zur vollständigen Lösung gekocht und in dünnflüssigem Zustand so lange gerührt wird, bis es abgekühlt eine breiige Masse bildet, welche, auf den Stoff gestrichen, diesen vollkommen dicht macht durch Zusammenziehen der Fäden des Gewebes und Abschiessen der Maschenöffnung auf der bestrichenen Seite.

Zur Herstellung von wasserdichtem Stoff drücken Frankenburg & Sons (D. R. P. Nr. 156 230) auf die noch klebrige Gummioberfläche eines Stoffes einen lose gewebten Stoff mit einer Seite auf, die eine hochaufgerichtete Faserdecke besitzt. Nach dem Trocknen des Bindemittels werden die beiden Stoffe auseinandergerissen; dabei bleibt die Faserdecke des zweiten Stoffes auf der gummirten Seite des ersten Stoffes zurück. Die so übertragene Faserdecke weist dasselbe Muster auf, das sie auf ihrem Ursprungsstoff besass.

Zur Herstellung zweifarbigler Strohgeflechte färben Casella & C^p. (D. R. P. Nr. 153 191) Geflechte aus gespalteten Halmen in einer kalten Lösung von Sulfinfarben, spülen und behandeln mit Säure oder Bleichmitteln. Man bereitet ein Färbebad, welches im Liter 20 g Immedialschwarz, 10 bis 15 g Schwefelnatrium, 3 g Soda, 20 g calcinirtes Glaubersalz enthält, und legt in dieses das trockene Geflecht während 15 bis 30 Minuten ein. Hierauf wird gespült und leicht gesäuert oder gebleicht, um die durch das Alkali des Färbebades gelb gewordenen hellen Stellen zu reinigen; zum Schluss wird nochmals gut gespült.

Zur Erzeugung von natürlich erscheinenden Farbenschattirungen auf Thauwachsblumen wird nach W. Petters (D. R. P. Nr. 153 192) mit einem Theerfarbstoff gefärbtes Kartoffelmehl aufs feinste verrieben oder vermahlen und sodann auf die vorher in Wachs getauchte Papierblume gestreut, wobei sich der dem Mehl anhaftende Farbstoff auflöst und allmählich verläuft.

Zur Herstellung eines zum Veloutiren dienenden Ersatzmittels für Scheerwolle (Wollstaub) werden nach A. Merz (D. R. P. Nr. 150 044) die groben (verholzten) Pflanzenfasern vor oder nach dem Färben auf mechanischem Wege in zerkleinerte (Pulver-) Form gebracht.

Verfahren der Farbenfabriken. Den Musterkarten und Rundschreiben der Farbenfabriken seien folgende Angaben entnommen:

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation. Solaminblau FF liefert auf Baumwolle, Leinen und anderen pflanzlichen Fasern, unter Zusatz von Glaubersalz oder Kochsalz, ohne Nachbehandlung lichtechte Färbungen. Besonders ist das Blau für alle Stoffe, an welche hohe Ansprüche hinsichtlich der Lichtechtheit gestellt werden, wie Vorhangstoffe, Möbel- und Decorationsstoffe, Velvet, Leinenplüsch, mercerisirte Waaren, künstliche Seiden u. ä. zu empfehlen; auch in Mischung mit anderen lichtechten substantiven Farbstoffen, wie Columbiagelb, Columbiaviolett, Mikadoorange ist das Solaminblau zur Herstellung lichtechter Modifarben auch in hellen Nüancen gut geeignet. Die Färbungen sind mit essigsaurem Zinn, mit Rhodanzinn oder mit Zinkstaub und Bisulfit weiss ätzbar. Beim Färben von Halbwolle in neutralem Bade unter Zusatz von Glaubersalz (ohne Soda) fällt die Wolle heller aus als die Baumwolle. Bei Verwendung von Halbseide wird die Seide nur schwach grau angefärbt.

Schwefelindigo B soll ebenso leicht und gleichmässig färben wie Schwefelschwarz; die Färbungen besitzen vorzügliche Licht- und Waschechtheit und sind im nassen wie trockenen Zustand reibecht. Im Gegensatz zum Indigo und vielen seiner Ersatzproducte werden die Färbungen selbst bei oft wiederholter Handwäsche nicht heller. Die leichte Löslichkeit und geringe Neigung zur Oxydation machen den Farbstoff auch für das Färben auf Apparaten sehr geeignet; auch für die Zwecke der Buntfärberei kann Schwefelindigo B empfohlen werden. — Zum Färben können alle Gefässe, abgesehen von Kupfer, Messing und Bronze verwendet werden.

Für 45 k Garn (auf der Kufe, Flottenverhältniss 1 : 20) werden zu einem satten Mittelblau gebraucht (für das erste Bad):

4,50 k Schwefelindigo B.
0,45 „ Natronlauge 40° Bé.,
13,50 „ kryst. Schwefelnatrium,
4,50 „ calc. Soda und
27,00 „ calc. Glaubersalz.

Für die weiteren Bäder werden benöthigt:

3,15 k Farbstoff,
 0,30 „ Natronlauge,
 4,75 „ Schwefelnatrium und
 falls die Flotte bei 15° weniger als 5° Bé. spindelt, noch
 etwas Glaubersalz.

Man rührt den Farbstoff mit der Natronlauge und etwas heissem Wasser an, setzt Schwefelnatrium hinzu und kocht auf, bis alles gelöst ist. Dann wird die Lösung dem Bade, das vorher mit Soda aufgeköcht wurde, zugesetzt. Für helle Töne kann weniger Glaubersalz, für dunkle mehr, bis 50 g im Liter, genommen werden. Gefärbt wird 1 Stunde bei 90 bis 95°. Dann wird das gefärbte Garn durch Ausquetschen von der Hauptmenge der Flotte befreit und sofort 2- bis 3mal in kaltem Wasser gespült, bis das Spülbad fast farblos bleibt. — Zur Nachbehandlung verwendet man für mittlere und dunkle Töne 5 Proc. Essigsäure, 1 Proc. Chromkali und 3 Proc. Kupfervitriol. Man setzt das Bad zunächst mit Essigsäure und Chromkali an, bewegt einige Male und fügt dann erst Kupfervitriol hinzu. Man zieht das Garn $\frac{1}{2}$ Stunde bei Kochhitze um, spült zweimal und setzt dem letzten Spülbad 3 Proc. Soda zu. Schleudern und trocknen. Durch kochendes Seifen (etwa 2 g Soda und 5 g Seife im Liter) der nachbehandelten und gespülten Färbungen erhält man noch schönere und lebhaftere, zwar etwas mehr säureempfindliche Nüancen. Nach dem Seifen wird geschleudert, getrocknet, ohne zu spülen.

Badische Anilin- und Sodafabrik. Anthrachinon-grün GX ist in saurem Bad ohne Beize zu färben und liefert alsdann grüne Töne, die durch Nachchromiren, ebenso beim Färben auf vorgebeiztem Material trüber und satter werden. Die neue Marke eignet sich zum Färben von loser Wolle, Kammzug, Wollgarn und Stückwaare, auch im Vigoureuxdruck gibt sie gute Resultate, für Baumwolle ist sie dagegen nicht brauchbar.

Indanthren CD in Teig besitzt einen grüneren Ton als Indanthren S, ist besonders für Baumwolldruck bestimmt und zeichnet sich vor der S-Marke dadurch aus, dass er ohne nachfolgendes Dämpfen chlorbeständige Drucke liefert; es empfiehlt sich daher, Indanthren CD nur nach dem Natronlauge-Dämpfverfahren zu verarbeiten.

Säureviolett 4 RN steht der 4 R-Marke sehr nahe, zeichnet sich vor ihr aber durch wesentlich billigeren Preis aus. Es zählt zu den lichtechtesten und walkechtesten Anilinfarben und eignet sich zum Färben von loser Wolle, Garn und Stückwaare und kann zum Schönen überall da benutzt werden, wo die gewöhnlichen rothen Azofarbstoffe in Blaustich und Lebhaftigkeit der Nüance nicht genügen und Fuchsin S u. a. zu unecht sind.

Säureviolett BN zeigt die gleichen Eigenschaften und liegt hinsichtlich seiner Nüance zwischen Säureviolett 4 RN und 3 BN.

Casella & Cp. Brillantwalkblau B eignet sich allein und in Verbindung mit anderen walkechten Farbstoffen zum Färben von

Artikeln aller Art, die einen Walkprocess durchzumachen haben (lose Wolle, Kammzug, Garn und Stückwaare). Es zieht, im neutralen Glaubersalzbad gefärbt, sehr gut auf, weshalb auch seine Anwendung für die Halbwollfärberei empfohlen wird. Auf Seide erhält man klare Töne von verhältnissmässig guter Waschechtheit. Für den Wolldruck empfiehlt sich folgende Vorschrift:

30 g Farbstoff,
370 cc Wasser,
500 g Britishgum,
100 cc Essigsäure.

Anthracenchromblau BB und G für die Wollenechtfärberei bez. für Vigoureuxdruck besitzen eine wesentlich lebhaftere Nüance als die älteren B- und R-Marken und können mit sämtlichen Anthracen- oder sonstigen Nachchromirungsfarbstoffen combinirt werden. Wird grösseres Gewicht auf Lebhaftigkeit der Nüancen gelegt, so sind die Producte auf Vorsud zu färben. Zu diesem Zweck wird die Waare in der üblichen Weise mit 3 bis 4 Proc. Chromkali und $2\frac{1}{2}$ bis 3 Proc. Weinstein vorgebeizt und im frischen Bad unter Zusatz von 3 bis 6 Proc. Essigsäure ausgefärbt. Bei besonders hohen Ansprüchen an Walkechtheit ist das Nachchromirungsverfahren vorzuziehen. In diesem Fall bestellt man das Färbebad mit 1 bis 4 Proc. Schwefelsäure, 10 Proc. kryst. Glaubersalz und den nöthigen Farbstoffmengen, geht bei 40 bis 60° ein, bringt auf Kochtemperatur und färbt 1 Stunde kochend. Dann schreckt man ab, setzt die angegebenen Mengen Chromkali zu und lässt noch $\frac{1}{2}$ Stunde kochen. — Ausser für die Wollenechtfärberei können die Farbstoffe für den Vigoureuxdruck Verwendung finden.

- I. 3 k Anthracenchromblau BB bez. G, {
14,5 l Wasser,
50 k Britishgum 1 : 10,
3 „ Fluorchrom, {
12 l Wasser, {
2 k Oxalsäure, {
10 l Wasser, {
0,5 k chlorsaures Natron, {
3,5 l Wasser, {
1 k Türkischrothöl,
0,5 „ Rhodanammonium.
- II. 3 k Anthracenchromblau BB bez. G, {
14,5 l Wasser,
50 k Britishgum 1 : 10,
2 „ Oxalsäure, {
11 l Wasser, {
0,5 k chlorsaures Natron, {
5,5 l Wasser, {
1 k Türkischrothöl,
0,5 „ Rhodanammonium,
12 „ essigsaures Chrom 20° Bé.

Gedruckt wird mit einer 70 Proc. canellirten Walze; nach dem Drucken wie üblich dämpfen.

Immedialindon als Ersatz für Indigo. Beim Färben im Jigger ruht während des Färbens die Quetschwalze in der Mitte des Jiggers unbenutzt, und das Färben wird wie allgemein üblich ausgeführt; erst beim letzten Durchzug wird die Quetschwalze aufgelegt, die Waare geht durch diese und dann zur Oxydation über 2 bis 3 Leitrollen in das Spülbad.

Ansatzbad:	2,5 bis 15 g Immedialindon	} für 1 l Flotte.
	5 „ 30 „ Schwefelnatrium kryst.	
	2 „ 4 „ Natronlauge 40° Bé.	
	1 „ 2 „ Türkischrothöl	
	5 „ 20 „ Kochsalz oder Glaubersalz calc.	

Ferner rechnet man vom Gewicht der zu färbenden Waare noch hinzu:

1,5 bis 8 Proc. Immedialindon,
3 „ 16 „ Schwefelnatrium kryst.

Beim Weiterfärben sind zu nehmen:

1,5 bis 8 Proc. Immedialindon	} vom Gewicht der Waare.
3 „ 16 „ Schwefelnatrium kryst.	
1 „ 2 „ Natronlauge 40° Bé.	
0,5 „ 1 „ Türkischrothöl	

Gefärbt wird im heissen Bade und zwar empfiehlt es sich das Färben mit 4 bis 6 Durchzügen zu beenden. Mehr Durchzüge sind bei dem leichten Durchfärben von Immedialindon überflüssig und wirken eher ungünstig. Nach dem Färben und Spülen wird die Waare gewaschen und geseift.

Zum Färben im Foulard benutzt man einen Foulardtrog aus Holz, welcher 1 bis 2 hl Flotte enthält und frei von Kupfertheilen sein muss. Die Quetschwalzen werden wie üblich gut bombagirt.

Ansatzbad:	3 bis 15 g Immedialindon	} für 1 l Flotte.
	6 „ 20 „ Schwefelnatrium kryst.	
	2 „ 4 „ Natronlauge 40° Bé.	
	1 „ 2 „ Türkischrothöl	
	5 „ 20 „ Kochsalz oder Glaubersalz calc.	

Ferner rechnet man vom Gewicht der zu färbenden Waare noch hinzu:

1,5 bis 8 Proc. Immedialindon,
3 „ 10 „ Schwefelnatrium kryst.

Beim Weiterfärben sind zu nehmen:

1,5 bis 8 Proc. Immedialindon	} vom Gewicht der Waare.
3 „ 16 „ Schwefelnatrium kryst.	
1 „ 2 „ Natronlauge 40° Bé.	
0,5 „ 1,5 „ Türkischrothöl	

Die Waare bekommt 2 bis 4 Durchzüge in heissem Bade, wird nach jedem Durchzuge zur Oxydation über 2 bis 3 Leitrollen geführt und dann in Falten abgelegt. Das Spülen erfolgt in kaltem oder warmem Wasser.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. Benzo-Echtgelb 5 GL zeichnet sich durch grosse Klarheit, verbunden mit vorzüg-

licher Lichtechtheit, und starke Farbkraft aus, so dass es zu den billigsten gelben substantiven Farbstoffen zu zählen ist. Auch besitzt es gute Bügelechtheit und relativ hohe Waschechtheit, wenn auch unter dem Einfluss stärkerer Alkalien die Nüance geröthet wird. Die Löslichkeit des Farbstoffes genügt in der Regel, abgesehen vielleicht von der Färberei in Apparaten. Benzo-Echtgelb 5 G L kommt für alle Arten der Baumwollfärberei hauptsächlich dort in Betracht, wo klare Thiazolgelb-ähnliche Töne von guter Lichtechtheit verlangt werden. In Baumwoll-druckereien kann der Farbstoff für directen Druck und zum Klotzen Verwendung finden. Die Baumwollfärbungen sind mit Zinkstaub oder Hydrosulfit gut weiss ätzbar, mit Zinnsalz oder Rhodanzinn ziemlich gut. — Beigegebene Proben wurden nach folgenden Vorschriften gefärbt:

0,5 Proc. Benzo-Echtgelb 5 G L,	2 Proc. Benzo-Echtgelb 5 G L,
2 „ phosphorsaures Natron,	3 „ phosphorsaures Natron,
2 „ Seife,	3 „ Seife,
5 „ Glaubersalz kryst. (2,5 Proc. calc.)	10 „ Glaubersalz kryst. (5 Proc. calc.)

Rhodulingelb wird auf Tanninbeize gefärbt und zeigt gegenüber Auramin den Vortheil, dass es in Lösungen durch Hitze nicht zerstört wird. Zu empfehlen ist Rhodulingelb 6 G überall dort auf Baumwollgarn oder Stückwaare, wo bügelechte, waschechte, reine Gelbtöne erwünscht sind, ferner auch zu den bekannten gelben Halbwollflanellen, bei denen die Wolle mit Flavin oder Tartrazin vorgefärbt und die Baumwolle bisher mit Auramin überfärbt wurde. Die mit Rhodulingelb 6 G auf Baumwolle hergestellten Färbungen sind überfärbeecht. Im Druck auf Baumwollstoff gibt der Farbstoff mit Tannin sehr klare grünstichige Gelbtöne. Da der Farbstoff der Zinnsalzsätze vorzüglich widersteht, ist er mit Vortheil an Stelle von Auramin für lebhaftere Buntätzen brauchbar; die zinnsalzhaltigen Druckfarben behalten auch bei längerem Stehen ihre volle Güte. Mit Zinkoxyd gibt Rhodulingelb schöne Reservageerfolge unter Prud'homme-Schwarz; desgleichen erhält man durch Reserviren mit Zinnsalz (mit oder ohne Tanninzusatz) oder nach dem Rolf'schen Verfahren brillante Gelb unter Paranitranilinroth und Alpha-Naphtylaminbordeaux. Die Baumwollfärbungen von Rhodulingelb sind mit Kaliumsulfit und Oxydationsätze gut ätzbar, nicht mit Hydrosulfit; der Farbstoff kann daher mit Hydrosulfit zum Buntätzen Verwendung finden.

Thiazolgelb 3 G wird mit Glaubersalz gefärbt, egalisiert sehr gut, ist bügel-, alkali- und chlorecht; die Lichtechtheit ist etwas besser als bei den älteren Marken, die Waschechtheit in hellen und mittleren Nüancen sehr gut. Thiazolgelb eignet sich zur Erzielung reiner gelber Töne auf Baumwollgarn oder auch Stückwaare, sowie als Mischproduct neben unseren Benzidinfarbstoffen, vor allem für klare Grüntöne. Auch ist der Farbstoff sehr gut als Nüancirungsproduct für solche Farbstoffe brauchbar, die nachbehandelt werden müssen, da es durch die üblichen Methoden, wie Diazotiren, Entwickeln, Nachbehandeln mit Metallsalzen,

Kuppeln mit Benzo-Nitrol, in seiner Nüance und seinen Echtheitseigenschaften nicht wesentlich beeinflusst wird. Ausserdem hat Thiazolgelb noch besonderen Werth für die Halbwollfärberei, da es unter Berücksichtigung geeigneter Flottentemperatur Wolle und Baumwolle gleichmässig deckt. Im Baumwolldruck ist Thiazolgelb 3 G in Folge seiner reinen grünstichigen Nüance recht gut für den Klotzartikel und wegen seiner Alkaliechtheit auch vorzüglich für den Creponartikel verwendbar. Da der Farbstoff mit Hydrosulfit nicht ätzbar ist, so erhält man im Aetzartikel schöne gelbe Erfolge in andersfarbigem Grund, wenn man Thiazolgelb mit ätzbaren Benzidinfarben zusammen auffärbt.

Sulfongelb R und 5 G werden sauer gefärbt und ergeben sehr reine Gelbtöne, deren Hauptwerth darin liegt, dass sie trotz der einfachen sauren Färbeweise vortrefflich walkecht und dabei ausserordentlich lebhaft sind. Ausserdem sind die Farbstoffe hervorragend lichtecht, gut alkali-, säure-, decatur- und schwefelecht (die Marke 6 G wird beim Schwefeln röthlich, doch kehrt die Nüance bei schwach alkalischer Wäsche zurück). Da die Sulfongelb verhältnissmässig gut egalisiren, so sind sie auch vortheilhaft als Nüancirungsfarbstoffe dort zu verwenden, wo ohne Nachchromirung gute Walkechtheit erzielt werden soll. Sie werden durch Nachbehandlung mit Chromkali nur wenig stumpfer und eignen sich daher auch in Verbindung mit unseren Nachchromirungsfarbstoffen zur Erzeugung walk- und lichtechter Färbungen. Besonderen Werth haben die directen Färbungen noch als Ersatzproducte für Flavin, dem sie in Lichtechtheit weit überlegen sind. Ferner schon die Färbeweise der Sulfongelb das Wollmaterial mehr; die damit gefärbten Garne oder Stücke besitzen grössere Weichheit und bessere Haltbarkeit als die mit Flavin hergestellten. — Zu empfehlen ist Sulfongelb zum Färben von loser Wolle, Kammzug, Garn für Decken u. s. w., allein oder als Nüancirungsfarbstoffe neben unseren Alizarinreinblau B, Echtgrün C R, Brillantsäuregrün 6 B, Säure-Anthracenroth G u. dgl., sowie für Besatz-tuche, zu denen bisher Flavin verwendet wurde. In Folge der reinen Nüance sind Sulfongelb R und 5 G ganz besonders auch für Effectfäden in Damen- und Herrenstoffen geeignet. Da beide Farbstoffe in neutralem Bade gut ziehen, eignen sie sich auch vortheilhaft für Halbwolle. — Die Sulfongelb sind zum Drucken von Wolle, Wollseide und Seide (sauer) geeignet. Die Seidendrucke besitzen gute Wasserechtheit. Auf Kammzug können die beiden Marken sowohl mit Essigsäure als auch mit essigsaurem Chrom oder Fluorchrom gedruckt werden. Die Färbungen sind mit Hydrosulfit gut ätzbar.

Echtlichtorange G wird mit Glaubersalz und Schwefelsäure oder Weinsteinpräparat auf kochender Flotte gefärbt und egalisirt vorzüglich. Es zeichnet sich insbesondere durch sehr gute Lichtechtheit aus und hält die übliche Decatur gut aus, ist alkali-, säure-, schwefel-, schweiss- und bügelecht und färbt weisse Baumwoll-Effecte nicht an. — Zu empfehlen für Modefarben in Verbindung mit Alizarinsaphirol, Alizarinastrol, Echtlichtgelb und Azofuchsin, auf Stück oder Garn, sobald

grösserer Werth auf Lichtechtheit gelegt wird, jedoch Walkechtheit nicht in Frage kommt. Der Farbstoff eignet sich für Wolldruck; seine Färbungen auf Wolle sind mit Hydrosulfit gut, mit Zinnsalz bez. Zinkstaub fast gut ätzbar.

Orange RO wird mit Glaubersalz und Schwefelsäure oder Weinsteinpräparat auf kochender Flotte gefärbt, egalisiert vorzüglich und zieht besser aus als die ältere Marke **II B**, der es sich in Echtheitseigenschaften genau anschliesst. Da Orange RO sich durch grosse Ausgiebigkeit und schönen rothen Ton auszeichnet, ist es zu Combinationsfärbungen für modefarbige, braune und andere Töne gut geeignet, insbesondere auch deshalb, weil der röthliche Ton bei künstlichem Lichte bestehen bleibt, während Orange **II B** ins Grünliche umschlägt. Der Farbstoff wird für Stückwaaren und Garne, bei denen nicht Walkechtheit, wohl aber gutes Durchfärben und schnelles Egalisiren Bedingung ist, empfohlen. Im Wolldruck kann der Farbstoff auf Geweben, Garnen und Kammzug gute Verwendung finden. Seine Wollfärbungen sind mit Zinkstaub oder Hydrosulfit gut, mit Zinnsalz fast gut ätzbar.

Diazobrillantscharlach wird nach Art der älteren Diazofarbstoffe gefärbt, diazotirt und entwickelt; gibt mit Entwickler A sehr schöne lebhafte Töne vom reinen Gelbstich bis zum klaren Blaustich und lässt sich untereinander, wie auch mit den übrigen Diazofarbstoffen nach Belieben mischen bez. nüanciren. Insbesondere wird auf ihre grosse Ausgiebigkeit hingewiesen. Ferner besitzen die Diazo-Brillantscharlach gute Säure-, Wasch-, Chlor- und eine bessere Lichtechtheit als Primulinroth. Die Koch- und Ueberfärbeecktheit dürfte für die meisten Zwecke genügen. Die Echtheitseigenschaften befähigen die Farbstoffe in erster Linie zur Verwendung in der Buntweberei für Schürzen-, Hemden- und Blousenstoffe, ferner für Bett- und Matratzenstoffe; sie eignen sich auch für Strick-, Näh- und solche Garne, die als Effectfäden in Wollstücken dienen.

Es wurde unter Zusatz von 20 Proc. Kochsalz $\frac{3}{4}$ Stunde kochend heiss gefärbt und $\frac{1}{4}$ Stunde nachziehen gelassen. Dann wurde gespült und auf kaltem Bade mit 10 Proc. Salzsäure, 3 Proc. Nitrit $\frac{1}{2}$ Stunde diazotirt, gespült und wiederum auf kaltem Bade mit 3 Proc. Entwickler $\frac{1}{2}$ Stunde entwickelt.

Benzo-Echthroth FC wird auf Baumwolle mit Soda und Glaubersalz oder Glaubersalz allein, auf Wolle mit Glaubersalz und Essigsäure, auf Halbwollstoff mit Glaubersalz gefärbt. Die Färbungen auf Baumwolle zeichnen sich durch gute Wasch-, Alkali-, Bügel- und sehr gute Lichtechtheit aus. Durch Nachbehandlung mit Fluorchrom wird die Waschechtheit wesentlich erhöht. Grossen Werth besitzt Benzo-Echthroth für die Wollfärberei, da es, mit Chromkali oder Fluorchrom nachbehandelt, sehr licht-, alkali-, wasch- und walkechte Färbungen ergibt; es gehört mit unter die walkechtesten rothen Nachchromirungsfarbstoffe. Der Farbstoff wird empfohlen zum Färben von loser Baumwolle, Garn und Stückwaare, sowie, allein oder mit anderen Nachchromirungsfarbstoffen combinirt, für das Färben von loser Wolle, Garn und Stückwaare, an die in Bezug auf obengenannte Echtheitseigenschaften hohe Anforderungen

gestellt werden; ferner aber auch für Halbwollstück und Kunstwollmaterialien. Benzo-Echthroth kann im Baumwolldruck für den Aetzartikel Verwendung finden. Die Färbungen auf Baumwolle sind mit Zinnsalzätzen crème, mit Hydrosulfitäten ziemlich gut weiss ätzbar. Sehr gute Resultate erhält man im Wollgewebe-, Seiden- und Halbseidendruck. Die Drucke auf Seide besitzen ziemlich gute Wasserechtheit. Ferner ist der Farbstoff für den Vigoureux-Druck zur Erzielung satter Rothtöne, sowohl sauer als auch mit essigsaurem Chrom oder Fluorchrom vorzüglich geeignet. Schon die sauer hergestellten Drucke besitzen eine sehr gute Walkechtheit. Die mit Chromsalzen gedruckten Nüancen sind gelber. Die Färbungen auf Woll- und Seidengeweben sind mit Zinnsalz stumpfgelb, mit Hydrosulfitäten oder Zinnstaub rein weiss ätzbar.

Färbe-Vorschrift für Baumwolle: Man bestellt das Bad mit 20 Proc. Glaubersalz kryst. (10 Proc. Kochsalz), geht in die kochend heisse Flotte ein, stellt den Dampf ab und färbt 1 Stunde. Helle Nüancen werden unter Zusatz von 10 bis 15 Proc. Glaubersalz und 2 bis 3 Proc. Soda calc. gefärbt. Die Nachbehandlung mit Fluorchrom (gleiche Menge wie Farbstoff) zur Erhöhung der Waschechtheit, geschieht auf frischem, kochend heissem Bade.

Wolle: Man bestellt das Bad mit 20 Proc. Glaubersalz kryst. und 2 Proc. Essigsäure, geht bei 50° ein, treibt langsam zum Kochen, kocht $\frac{1}{2}$ Stunde, setzt 3 Proc. Essigsäure auf mehrere Male zu und behandelt, nachdem die Flotte ausgezogen ist, mit Fluorchrom oder Chromkali wie üblich nach. Fluorchrom verändert die Nüance weniger als Chromkali.

Benzobraun MC wird auf Baumwolle mit Soda und Glaubersalz oder letzterem allein gefärbt. Die directen Färbungen sind in hellen Nüancen gut waschecht. Sie besitzen ferner eine sehr gute Licht- und Alkaliechtheit; durch Essigsäure werden sie schwach geröthet und beim Bügeln nur vorübergehend verändert. Die Färbungen werden durch Nachbehandlung mit Kupfervitriol und Chromkali voller und gelber, durch Diazotiren und Entwickeln mit Entwickler A oder H gehen sie in Schwarzbraun über; beide Nachbehandlungen ergeben sehr waschechte Färbungen. Der Farbstoff eignet sich für lose Baumwolle, Garn und Stückwaare, allein oder verbunden mit Benzidinfarbstoffen, überall dort, wo die Herstellung echterer Braun auf einfache Art erwünscht ist. Ferner machen wir darauf aufmerksam, dass Benzobraun MC auch für die Halbwollfärberei gut geeignet ist; es färbt die Baumwolle dunkler als die Wolle; dies wird bekanntlich bei verschiedenen Halbwollwaaren sehr gern gesehen. Der Farbstoff eignet sich in der Baumwolldruckerei zum Klotzen; seine Färbungen sind mit Zinkstaub gut, mit Hydrosulfit oder Zinnsalz fast gut weiss ätzbar.

Katigenrothbraun R liefert lebhaft, stark ins Rothe hinüber spielende Brauntöne. Sein Egalisirungsvermögen ist gut. Nachbehandlung mit Chromkali und Kupfervitriol verändert den Ton etwas nach Gelbbraun, ohne indess die Lebhaftigkeit und den Rothstich wesentlich zu beeinträchtigen. Auf die Echtheit der Färbungen ist eine derartige Nachbehandlung (abgesehen von einer Erhöhung der Kochechtheit) ohne wesentlichen Einfluss. Schon die directen Färbungen zeigen gute Licht-,

Säure-, Wasch-, Bügel- und Ueberfärberechtigkeit. Der Farbstoff kommt in erster Linie als Röthe für Katigen-Modifarben in Betracht, des weiteren eignet er sich allein oder in Verbindung mit den älteren Katigenbraun vorzüglich zur Herstellung der mannigfaltigsten Catechu-Töne, wie auch als Untergrund für Bordeauxnünancen. Der Farbstoff lässt sich für alle Zweige der Baumwollfärberei, auf loser Baumwolle, Strang, Stück, wie auch für die Apparatenfärberei gleich gut verwenden. Die Färbungen sind mit Oxydationsmitteln ätzbar.

15 Proc. Katigenrothbraun R,	5 Proc. Katigenrothbraun R,
15 „ Schwefelnatrium,	5 „ Schwefelnatrium,
5 „ Seide calc. (15 Proc. kryst.),	2 „ Soda calc. (6 Proc. kryst.),
15 „ Kochsalz.	5 „ Kochsalz.

15 Proc. Katigenrothbraun R,
15 „ Schwefelnatrium,
5 „ Soda calc. (15 Proc. kryst.),
15 „ Kochsalz,
3 „ Chromkali,
3 „ Kupfervitriol,
5 „ Essigsäure.

Azosaureviolett AL wird mit Glaubersalz und Schwefelsäure oder Weinsteinpräparat gefärbt und zeigt eine gute Löslichkeit, gutes Egalisirungsvermögen und auch gute Wasch-, Säure- und Schwefelechtigkeit. In Alkali-, Schweiss-, Decatur- und Carbonisirechtigkeit dürfte Azosaureviolett AL den meisten Anforderungen entsprechen, ebenso in Lichteichtigkeit, welche der fast aller ähnlichen Violetts überlegen ist. Wir empfehlen es hauptsächlich als Kombinationsfarbstoff für lichtechte Marineblau und andere dunkle Nünancen auf Garn und Stück. Baumwollene Effectfäden werden nicht angefärbt; Seideneffekte in Wollstücken bleiben nahezu weiss. Der Farbstoff eignet sich vorzüglich zum directen Druck auf Wollgewebe, -Garn und -Kammzug, sowie auf Seide und Wollseide; seine Färbungen sind mit Hydrosulfit fast gut weiss, mit Zinnsalz bez. Zinkstaub cremefarbig ätzbar.

Brillant-Wollblau G extra wird mit Glaubersalz und Schwefelsäure oder Weinsteinpräparat gefärbt, löst sich sehr leicht, egalisirt recht gut, ist alkali-, wasch-, schwefel- und schweissecht und hält eine normale Decatur und eine leichte Walke gut aus. Ein wesentlicher Vorzug des Farbstoffes ist seine sehr lebhaftes Nünance, die in Reinheit den Färbungen von Alkali- und Victoriablau gleichkommt. Wenn rothstichige Alkaliblau-Nünancen mit Brillant-Wollblau G extra nachgebildet werden sollen, so empfiehlt es sich, ein wenig Echtsäureviolett 10 B oder Brillant-Wollblau B extra beizumischen. Das Färben mit Alkaliblau ist bekanntlich etwas umständlich; es wird öfters, ebenso wie bei Victoriablau, über starkes Abrussen geklagt. Dagegen ist das Färben mit Brillant-Wollblau G extra, weil direct scharf sauer gefärbt werden kann, einfacher und auch noch bequemer als mit Victoriablau; den Uebelstand des starken Abrussens zeigen diese Färbungen nicht. Der Farbstoff färbt

Wollseide gleichmässig an und lässt Baumwolleffekte in Wollstücken ganz rein. Auch zieht es in neutralem Glaubersalzbade gut auf die Wolle und dürfte deshalb in Combination mit Benzidinfarbstoffen für eine Anzahl Halbwollartikel gute Dienste thun. Der Farbstoff eignet sich sehr gut zum Bedrucken von Wollgeweben, Garnen und Kammzug, desgleichen von Seide und Wollseide. Mit Zinnsalz zusammen kann er zum Buntätzen benutzt werden.

Katigenindigo CL extra. Die Färbungen besitzen sehr gute Wasch-, Ueberfärbe- und Lichtechtheit. In letzterem Punkte, wie auch in der Chlorenchtheit, ist der Farbstoff dem Indigo wesentlich überlegen. Er eignet sich für alle Stoffe, bei denen die erwähnten Echtheitseigenschaften, insbesondere eine dem Indigo überlegene Chlorenchtheit verlangt werden, bestens. Das Product kommt somit vorzugsweise für die gesammten Buntwebeartikel, wie Bettzeuge, Blousen-, Hemden- und Schürzenstoffe, Effectfäden aller Art u. dgl. in Betracht.

2 Proc. Katigenindigo CL extra (1,75)	10 Proc. Katigenindigo CL extra (6 Proc.)
2 „ Schwefelnatrium kryst. (1,75)	10 „ Schwefelnatrium kryst. (6 „)
2 „ Soda calc. (6 Proc. kryst.) (2)	5 „ Soda calc. (15 Proc. kryst.) (2 „)
10 „ Kochsalz (3)	20 „ Kochsalz (5 „)

Die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf stehende Bäder.

Kaschmirblau TG extra zeichnet sich durch grosse Farbkraft, gutes Egalisirungsvermögen und gute Deckkraft aus. Er ergibt, im sauren Bade gefärbt, ein Dunkelblau von sehr guter Licht- und Alkali-echtheit. Weisse baumwollene Effecte werden nicht angefärbt. Durch Beimischung geeigneter Säureviolett werden sehr reine, recht reibechte Marineblau erzielt. Der Farbstoff lässt sich in Folge seiner guten Deckkraft und des leichten Egalisirens vortrefflich als Mischproduct zur Erzielung billiger Marineblautöne verwenden, so dass er für Damenstoffe, wie Kaschmir, Mousseline u. a. geeignet ist. Die Wollfärbungen sind mit Hydrosulfit NF (Höchst) gut weiss ätzbar, mit Zinnsalz röthlich crème.

Kaschmirschwarz 3 BN und TN sind Farbstoffe von hervorragendem Egalisirungsvermögen. Sie geben, im scharf sauren Bade gefärbt, sehr schöne, blumige Färbungen von guter Licht-, Säure- und Alkali-echtheit. Die Marke 3 BN zeigt in Auf- und Uebersicht den beliebten Blauholzton; TN unterscheidet sich von 3 BN durch seine tiefere, gedecktere Färbung. Bemerkenswerth ist, dass beide Marken ihren Ton bei künstlichem Lichte nicht verändern. Die Farbstoffe lassen weisse baumwollene Effecte vollständig rein. — Sie eignen sich hauptsächlich zum Färben von Damenstoffen, wie Kaschmir, Mousseline, Strichwaare u. s. w., bei denen besonderes Egalisirungsvermögen erforderlich ist. Beide Marken eignen sich zum directen Druck auf Wollgewebe.

Woll-Echtblau BL wird am besten unter Zusatz von Essigsäure gelöst, mit Essigsäure und Glaubersalz angefärbt und mit Schwefelsäure zum Ausziehen gebracht; es liefert ein klares, in der Uebersicht

sehr feuriges Mittelblau, das sich mit geeigneten Farbstoffen leicht nach Marineblau bez. Dunkelblau tönen lässt. Der Hauptvorzug der mit Woll-Echtblau BL erzielten Färbungen ist die vorzügliche Lichtechtheit; aber auch die Wasch-, Alkali-, Säure-, Carbonisir-, Schwefel-, Decatur- und Bügelechtheit ist durchweg gut. In Bezug auf Walkechtheit dürfte es mittleren Ansprüchen genügen. Bemerkenswerth ist, dass durch Chromsalze (Vorbeiz- oder Nachchromirungsverfahren) die Nüance kaum verändert, die Walkechtheit aber noch erhöht wird. Bei künstlichem Licht erhält die Nüance des Farbstoffes einen röthlichen Stich, der indess durch Beimischung von Brillantsäuregrün 6 B, Echtgrün bläul., Wollgrün BS oder Neu-Patentblau u. s. w. beseitigt wird. — Woll-Echtblau kommt in erster Linie für die Herstellung lichtechter blauer Töne sowohl auf Damenstoffen (Kaschmir, Mousselin und Strichwaaren), als auch auf Herrenstoffen in Betracht. Speciell auch für vorcarbonisirte Waare, wo andere echte blaue Farbstoffe öfter Schwierigkeiten bereiten, erscheint Woll-Echtblau BL wegen seines guten Egalisirungsvermögens beachtenswerth. Die Lebhaftigkeit der Färbung, die ziemlich gute Walkechtheit und der niedrige Preis lassen das neue Product auch für Kunstwolle geeignet erscheinen. — Woll-Echtblau eignet sich ferner auch für Kammzug und Wollgarne, bei denen neben guter Lichtechtheit auch Wasch- und Schwefelechtheit erwünscht ist, ferner für Seide und auch für Wollseide, die gleichmässig gedeckt wird. Des Weiteren kann der Farbstoff mit Benzidinfarbstoffen für das Färben halbwollener Waare gut Verwendung finden, da es in neutralem Bade stark auf die Wolle zieht. Da das Product nicht chromempfindlich ist, so dürfte es auch als Nüancirungsfarbstoff für nach der Ein- und Zweibadmethode gefärbte Alizarinblau zu verwerthen sein. Woll-Echtblau lässt baumwollene Effecte in Wollstücken rein weiss. — Es wurde z. B. unter Zusatz von 10 Proc. Glaubersalz kryst. (5 Proc. calc.) und 3 Proc. Essigsäure bei 60° eingegangen, langsam zum Kochen getrieben, nach $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen 3 Proc. Schwefelsäure nachgesetzt und $\frac{1}{2}$ Stunde weiter gekocht.

Katigengrün 2 G zeichnet sich ganz besonders durch vorzügliche lebhaftige Färbungen aus, welche in solcher Klarheit von keinem anderen grünen substantiven oder Schwefelfarbstoff erreicht werden. Die Färbungen besitzen schon ohne jede Nachbehandlung sehr gute Wasch-, Koch- und Lichtechtheit. Ebenso sind die Alkali- und Bügelechtheit, sowie die Echtheit gegen organische Säuren gut. Der Farbstoff eignet sich für echte Färbungen der Buntweberei, sowie der Vorhang- und Möbelstoffbranche. Sehr reine Nüancen erhält man auch auf mercerisirter Waare und Baumwollsammet. Bemerkenswerth ist die gute Ueberfärbeecktheit der beiden Producte, die sie für Ketten und Effectfäden geeignet erscheinen lässt; z. B.:

3 Proc. Katigengrün 2 G,
3 „ Schwefelnatrium kryst.,
2 „ Soda calc. (6 Proc. kryst.),
10 „ Kochsalz.

15 Proc. Katigengrün 2 G,
15 „ Schwefelnatrium kryst.,
6 „ Soda calc. (15 Proc. kryst.),
30 „ Kochsalz.

Methylengrün B eignet sich für den directen Baumwolldruck mit Tannin, kann im Seiden-, Halbseiden-, Halbwooll-, Wollseiden- und Jutedruck gute Verwendung finden und ist zum Färben des Natronlauge-ätzartikels sehr brauchbar. In der Baumwollgarnfärberei liefert Methylengrün B auf Tannin-Antimonbeize ein Blaugrün von sehr guten Echtheitseigenschaften. Es lässt sich ferner vorzüglich zum Färben von Kunst- und vor Allem auch erschwerter Naturseide benutzen. In der Seidenfärberei ist es ebenfalls zum Schönen von Blauholzfärbungen sehr zu empfehlen.

Alizarin-Cyaningrün 3 G besitzt gutes Egalisierungsvermögen, und ergibt wasch-, walk-, schwefel- und schweissechte Färbungen von hervorragend guter Lichtechtheit, die mit keinem anderen Farbstoff gleicher Nüance zu erreichen möglich ist. Alizarin-Cyaningrün eignet sich allein oder als Combinationsfarbstoff für grüne, reseda, olive und andere Färbungen auf loser Wolle, Kammzug oder Garn; des Weiteren für Stückwaaren, von welchen die beste Lichtechtheit gefordert wird. Der Farbstoff eignet sich, sowohl sauer als auch mit essigsauerm Chrom oder Fluorchrom gedruckt, sehr gut für den Wollgewebe- und Vigoureuxdruck. Die sauer oder mit Chromzusatz hergestellten Drucke unterscheiden sich wenig in der Nüance.

10 Proc. Alizarin-Cyaningrün 3 G i. Tg.,	3 Proc. Chromkali,
10 „ Glaubersalz kryst. (5 Proc. calc.),	2,5 „ Weinstein.
5 „ Essigsäure.	10 „ Alizarin-Cyaningrün 3 G i. Tg.,
2 „ Chromkali.	5 „ Essigsäure.

Es wird bei 50° eingegangen, langsam zum Kochen getrieben und kochen gelassen, bis die Flotte möglichst ausgezogen ist. Es empfiehlt sich, die angegebene Essigsäuremenge auf zweimal zuzusetzen. Vor der Nachbehandlung mit Chromkali (Einbadverfahren) wird die Flotte etwas abgeschreckt, dann wieder langsam zum Kochen getrieben und 1/2 Stunde gekocht.

Katigen-Brillantschwarz B extra ergibt in directen Färbungen ein ausgesprochenes lebhaftes Blauschwarz mit grünblauer Uebersicht. Es eignet sich ausser für directe Färbungen ganz besonders auch als Combinationsproduct für Katigenschwarz SW extra, Textra u. s. w., mit denen zusammen es sehr brauchbare Schwarztöne liefert. Durch Nachbehandlung mit Chromkali und Kupfervitriol erzielt man lebhaftes Blauschwarz von rötherer Uebersicht. Der Farbstoff ergibt ein gedeckteres, sehr schönes Blauschwarz. Es dürfte sich vorzugsweise für directe Färbungen, sowohl allein, als auch in Mischung mit den übrigen Katigenschwarz eignen. Die Echtheit beider Producte gegen Licht, Alkali, Säure, Wäsche, ebenso die Koch- und Ueberfärbeehtheit ist schon in directen Färbungen sehr gut, so dass eine Nachbehandlung zur Erhöhung der Echtheitseigenschaften nicht nöthig ist.

16 Proc. Katigen-Brillantschwarz			16 Proc. Katigen-Blauschwarz		
	B extra	(9,5)		N B extra	(9,5)
32	„ Schwefelnatrium kryst.	(19)	32	„ Schwefelnatrium kryst.	(19)
8	„ Soda calc. (24 Proc. kryst.)	(2)	8	„ Soda calc. (24 Proc. kryst.)	(2)
50	„ Kochsalz	(5)	50	„ Kochsalz	(5)

16 Proc.	Katigen-Brillantschwarz		16 Proc.	Katigen-Blauschwarz			
	B extra	(9,5)		NB extra	(9,5)		
32	„	Schwefelnatrium kryst.	(19)	32	„	Schwefelnatrium kryst.	(19)
8	„	Soda calc. (24 Proc. kryst.)	(2)	8	„	Soda calc. (24 Proc. kryst.)	(2)
50	„	Kochsalz	(5)	50	„	Kochsalz	(5)
<hr/>				<hr/>			
3 Proc.	Chromkali		3 Proc.	Chromkali			
3	„	Kupfervitriol	3	„	Kupfervitriol		
5	„	Essigsäure	5	„	Essigsäure.		

Es wurde bei Kochtemperatur eingegangen und 1 Stunde in der erkaltenden Flotte gefärbt. Nr. 3 und 4 wurden auf frischem Bade $\frac{1}{2}$ Stunde nachbehandelt. Die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf stehende Bäder.

Für buntfarbige Blusen- und Kleiderstoffe geben die Elberfelder Farbenfabriken folgende Färbvorschrift: Alizarinsaphirol S E, Alizarinastrol B, Alizarinirisol R, Echtlichtgelb G, Azophloxin 2 G, Wollblau N extra, Brillantwollblau B extra, Brillantsäuregrün 6 B, Echtgrün C R, Rhodamin B und 5 G sind gut egalisierende Farbstoffe und werden auf saurer Flotte unter Zusatz von 3 bis 5 Proc. Schwefelsäure und 10 bis 15 Proc. Glaubersalz oder 10 bis 15 Proc. Weinsteinpräparat gefärbt. Anthracenroth, Säureanthracenroth G, Tuchroth B und 3 G extra, Alizarinreinblau B, Alizarincyaningrün G extra, Brillantalizarincyanin 3 G und Diamantflavin G werden nach der Einbadmethode gefärbt und nachchromirt. Man geht unter Zusatz von 3 bis 5 Proc. Essigsäure und 10 bis 20 Proc. Glaubersalz bei 60° in das Färbebad ein, treibt langsam zum Kochen, kocht $\frac{1}{2}$ Stunde, setzt 2 bis 4 Proc. Weinsteinpräparat auf zweimal nach und behandelt bis die Flotte erschöpft ist. Hierauf wird das Bad etwas abgeschreckt und mit den angegebenen Chromkali oder Fluorchrommengen nachbehandelt. Fluorchrom empfiehlt sich mitunter deshalb anzuwenden, weil es keine wesentliche Nüancenveränderung verursacht. — Chrysophenin G, Benzoechtorange S und Benzoechtscharlach 5 B S werden unter Zusatz von 10 bis 20 Proc. Glaubersalz und 1 bis 2 Proc. Essigsäure gefärbt. Es wird bei etwa 50° in die Flotte eingegangen, langsam zum Kochen getrieben, $\frac{1}{2}$ Stunde kochen gelassen und der Farbstoff u. U. durch Nachsatz von 2 bis 3 Proc. Essigsäure zum Ausziehen gebracht. — Diamantschwarz P V und P V B werden $\frac{1}{2}$ Stunde kochend unter Zusatz von 3 Proc. Essigsäure gefärbt; dann wird 2,5 bis 3 Proc. Schwefelsäure nachgesetzt, $\frac{1}{2}$ Stunde ohne Dampf ziehen gelassen und schliesslich mit 2,5 Proc. Chromkali wie üblich nachbehandelt. — Diamantschwarz F und F B werden am besten unter Zusatz von 5 Proc. essigsaurem Ammoniak 30 bis 40 Minuten kochend gefärbt, dann 1,25 Proc. Schwefelsäure nachgesetzt und, nachdem das Bad ausgezogen ist, mit 1,25 bis 1,5 Proc. Chromkali nachbehandelt. Es ist aber auch angängig, statt des essigsauren Ammoniaks 1 bis 2 Proc. Essigsäure zuzusetzen. — Bei Mischungen, die z. B. aus Brillantsäuregrün 6 B und Chrysophenin G oder Alizarinastrol B und Diamantflavin G bestehen, also Farbstoffen, die verschiedenartig gefärbt werden, richtet sich das Färbeverfahren allemal nach dem schwerer egalisierenden Producte.

Farbenfabriken vorm. Meister Lucius & Brüning beschreiben die Verwendung ihres Hydrosulfit NF zum Weiss- und Buntätzen auf mit Paranilinroth und Parabraun gefärbten Baumwollstoffen. — Für weisse Aetzfarben auf gefärbtem Paranitranilinroth, Parabraun R und G und Dianilfarbstoffen eignet sich am besten eine Lösung von Hydrosulfit NF in Gummiwasser oder Britishgumverdünnung ohne jeden weiteren Zusatz. — Um bunte Aetzfarben zu erhalten, kann man der Hydrosulfitweissätze Farbstoffe zusetzen, die der stark reducirenden Wirkung von Hydrosulfit widerstehen, besonders folgende: Basische Farbstoffe: Auramin O conc., Thioflavin T, Flavophosphin 4 G conc., GG conc., G conc., R conc., Rhodamin 4 G, G, G extra, B, B extra, Thioninblau GO, Aetzmarineblau S extra conc., Methylenblau DBB und Methylengrau ND und BD. Beizenfarbstoffe: Mit Ausnahme von Alizarin-gelb sind alle Alizarinfarbstoffe verwendbar, doch kommen die meisten wegen ihrer für Illuminationsfarben zu trüben Nüance nicht in Frage. Dieselben werden durch Zusatz von Chromacetat zur Aetzfarbe fixirt; von directziehenden Farbstoffen lässt sich Oxydianilgelb als Buntätze anwenden. — Mit Zusatz von Indigo MLB Teig 20proc. zur Aetzweissfarbe soll man sowohl in hellen wie auch in dunklen Tönen vorzügliche Resultate erhalten. Auch die in bekannter Weise mit Albumin zu fixirenden, nicht reducirbaren Pigmentfarben lassen sich als Buntätzen benutzen. — Drückt man auf Parabraun R oder G eine alkalische Hydrosulfitätze, so erhält man als Halbätzen Hellbraun- und Cachou-Nüancen. Für Schwarzdrucke neben den Hydrosulfitätzen ist das Diphenylschwarz am besten geeignet, da es sich leicht und rasch entwickelt. Die Anwendung basischer Farbstoffe für Hydrosulfitbuntätzen kann auf zweierlei Weise erfolgen, je nachdem man das zur Fixirung der Farbstoffe dienende Tannin den Aetzfarben direct zufügt oder den zu bedruckenden Stoff vorher mit Tannin präparirt. Zum Lösen der Farbstoffe dürfen weder Essigsäure noch andere Säuren verwendet werden, da hierdurch das Hydrosulfit NF zerstört wird, demgemäss neigen die tanninhaltigen Buntätzen stets etwas zur Lackbildung. Um diese möglichst zu beheben, fügt man den Druckfarben Alkohol zu, wodurch eine bessere Druckfähigkeit erzielt wird. Die Vorpräparation mit Tannin, wobei die Aetzfarben an Stelle von Tannin Brechweinstein enthalten, ergibt hingegen den Vortheil einer viel besseren Druckfähigkeit und einer sehr guten Haltbarkeit der Aetzfarben und lebhaftere Aetzeffecte, andererseits wird aber bei Paranitranilinroth ein blauerer Roth erhalten, das jedoch eine gute Imitation von Alizarinblaustichroth darstellt.

Paranitranilinroth.

Naphtolgründirung:

15 g β -Naphtol,
30 cc Natronlauge 22° Bé.,
15 g Paraseife PN

auf 1 l mit Wasser einstellen.

Entwickelungsbad:

14 g Paranitranilin diazotirt und neutralisirt auf
 1 l mit Wasser einstellen.

Parabraun R und G. Grundirung:

15 g Braunsalz R bez. G,
 30 cc Essigsäure 8° Bé.,
 50 g Traganth (60 g im Liter)
 auf 1 l mit Wasser einstellen.

Entwickelungsbad:

14 g Paranitranilin diazotirt und neutralisirt auf
 1 l mit Wasser eingestellt.

Braun CR. Vorfärbung:

1,3 Proc. Dianilschwarz CR, }
 10 „ Kochsalz, } vom Stoffgewicht.
 2 „ Soda,
 10fache Wassermenge

Nach dem Färben trocknen, naphtoliren und mit Paranitranilin entwickeln wie oben.

Aetzfarben:

Aetzweiss	N F 400	N F 450	N F 600
Hydrosulfit N F	400 g	450 g	600 g
Gummiwasser 1 : 3	600 „	550 „	400 „

Aetzgelb T.

{ 30 g Thioflavin T,
 { 50 „ Glycerin,
 { 133 cc Wasser,
 120 g Britishgum pulv. zusammen kochen, dann abkühlen und langsam zugeben
 400 „ Hydrosulfit-Tanninlösung,
 267 „ Hydrosulfit N F 4 : 1
 1 k

Aetzgrün.

3 Th. Aetzgelb T,
 1 „ Aetzblau G O.

Aetzblau G O.

{ 25 g Thioninblau G O,
 { 50 „ Glycerin,
 { 375 cc Wasser,
 150 g Britishgum pulv. zusammen kochen, dann abkühlen und langsam zugeben
 400 „ Hydrosulfit-Tanninlösung.

Aetzmarineblau S extra conc..

{ 40 g Aetzmarineblau S extra conc.,
 { 50 „ Glycerin und
 { 450 „ Britishgumverdickung 1 : 1 werden zusammen gekocht, abgekühlt,
 60 cc Wasser zugegeben und
 400 g Hydrosulfit-Tanninlösung langsam eingerührt.

Hydrosulfit-Tanninlösung.

{ 150 g Hydrosulfit NF mit
 { 50 cc Wasser lösen, zugeben
 50 „ Alkohol und langsam unter Rühren
 150 g wäss. Tanninlösung 1 : 1.

Halbätze.

{ 200 g Hydrosulfit NF,
 { 200 cc Wasser,
 300 g Britishgumverdickung 1 : 1,
 300 „ alk. Verdickung Br 40.

Alkalische Verdickung Br 40.

100 g Britishgum pulv.,
 900 „ Natronlauge 40° Bé.

Diphenylschwarzöl DO mit Cer.

400 g saure Stärkeverdickung,
 A { { 50 „ Diphenylschwarzöl DO,
 { 50 cc Essigsäure 8° Bé.,
 { 40 „ Milchsäure 50 Proc.,
 { 10 „ Salzsäure 22° Bé.,
 B { { 300 g saure Stärkeverdickung,
 { 30 „ Natriumchlorat,
 { 60 cc Wasser,
 { 17 „ Aluminiumchlorid 30° Bé.,
 { 10 „ Cerochlorid 20 Proc.,
 { 43 „ Wasser.

Vor Gebrauch B in A einmischen.

Nach dem Drucken gut trocknen, 3 bis 5 Minuten im Mather-Platt bei 102 bis 105° dämpfen, die gedämpfte Waare bis zur Entwicklung der reducirten Farben liegen lassen, breit durch Brechweinstein (50 g im Liter) bei 60° während 20 Secunden durchziehen, dann durch Chromkali (5 g im Liter) 20 Secunden kalt durchziehen, gut waschen, schwach seifen.

Thiogenschwarz M conc. wird mit Schwefelnatrium zusammen durch Uebergiessen mit kochend heissem Wasser gelöst; die Lösung gibt man in das mit Soda und Glaubersalz beschickte Färbebad im Jigger. Man kocht auf, stellt den Dampf dann ab und färbt 1 Stunde nahe der Siedetemperatur. Vor dem Färben wird die Waare auf einem besonderen Jigger ausgekocht und gewaschen; man geht mit der gut und gleichmässig abgequetschten Waare ins Färbebad ein. Nach dem Färben wird in bekannter Weise abgequetscht, gut gewaschen, wieder abgequetscht und auf Hänge getrocknet. Die so hergestellten Färbungen zeigen:

Waschechtheit { vorzüg- Lichtecktheit { vorzüg- Sodakochechtheit: vorzügl.
 Walkechtheit { lich. Säurekochechtheit { lich. Chlorechtheit: gering.

Für die nebenstehenden Färbungen wurden folgende Bäder benutzt:

	erstes Bad	zweites Bad	drittes Bad u. folg.
Thiogenschwarz M conc.	11 k	9 k 500 g	8 k
Schwefelnatrium kryst.	33 „	19 „	16 „
Soda calc.	5 „	3 „	2 „
Glaubersalz kryst.	10 „	5 „	--

Das Flottenverhältniss ist 250 l Farbflotte auf 100 k Gewebe (Trockengewicht).

Aetzweiss.

220 g Britishgum werden mit
560 „ chlorsaure Thonerde 25° Bé. am Wasserbade erwärmt und
150 „ chlorsaures Natron gepulv. zugegeben.

Nach erfolgtem Abkühlen:

50 „ rothes Blutlaugensalz,
20 cc Wasser.

Chlorsaure Thonerde 25° Bé.

- | | | |
|-----|--|----------------|
| I. | { 200 g Aluminiumsulfat
130 cc Wasser | { heiss lösen, |
| II. | { 300 g Baryumchlorat,
350 cc Wasser. | |

I. und II. zusammengiessen, abkühlen, abnutschen und mit Wasser auf 25° Bé. einstellen.

Die zu ätzende Waare wird zur Erzielung einer gleichmässigen guten Aetzung nach dem Färben gründlich gespült und mit 3 Proc. Essigsäure abgesäuert. Nach dem Druck wird gut, aber nicht zu scharf getrocknet und hierauf sofort etwa 5 Minuten in Mather-Platt bei 100° gedämpft. Sollte die Aetzwirkung keine ausreichende sein, so empfiehlt sich ein Nachdämpfen im geschlossenen Dämpfapparat und zwar $\frac{1}{2}$ Stunde lang ohne Druck. Nach dem Dämpfen zieht man die Waare breit durch ein Bad von 5 cc Natronlauge 40° Bé. im Liter, 50 bis 60° warm und hierauf noch 5 Minuten ein kochendes Seifenbad. An Stelle des alkalischen kann auch ein Säurebad von $\frac{1}{2}$ ° Bé. gegeben werden, worauf kräftig zu waschen und ein kochendes Seifenbad zu geben ist.

Säurealizaringelb RC wird besonders für die Zwecke der Echtwollfärberei empfohlen. Es dient als Gilbe für sich und in Mischung mit Chromentwickelungs- und Beizenfarbstoffen zum Färben von loser Wolle, Kammzug, Garnen und auch für die Hut- und Stückfärberei. Beim einbadigen Färben bestellt man das Bad mit der erforderlichen Menge Farbstoff, 10 Proc. Glaubersalz und 3 Proc. Essigsäure, oder an Stelle der letzteren 5 Proc. essigsaurem Ammoniak, wenn es sich um schwer egalisirende Waare handelt. Das Bad soll beim Eingehen nicht über 50° heiss sein. Man treibt langsam zum Kochen, kocht $\frac{1}{2}$ Stunde und setzt dann noch 2 bis 4 Proc. Essigsäure zur vollständigen Erschöpfung des Bades hinzu. Hierauf entfaltet man durch etwa $\frac{3}{4}$ stündiges weiteres Kochen nach Zusatz von 1 bis 3 Proc. Chromkali. In der Regel wird Säurealizaringelb RC in Verbindung mit anderen Farbstoffen zur Anwendung gebracht werden. — Bei dem Färben auf Chromvorbeize in Mischung mit Alizarin- und anderen Beizenfarbstoffen verfährt man in der üblichen Weise, nur hat man die Vorsicht zu gebrauchen, die erforderliche Menge Essigsäure erst nachträglich zuzusetzen, wenn das Säurealizaringelb RC schon aufgezo-gen ist. Die directe Färbung des Säurealizaringelb RC, welche man durch Auffärben mit essigsaurem Ammoniak und Glaubersalz und unter Nachsatz von Essigsäure erzielt,

ist lebhafter als der Chromlack und zeigt einen verhältnissmässig hohen Grad von Wasch- und Walkechtheit bei guter Lichtechtheit. Mit Hilfe von Fluorchrom eignet sich das neue Gelb auch gut für Druckzwecke und besonders für den Vigoureuxartikel nach folgender Vorschrift:

{ 50 g Säurealizaringelb R C,
 { 428 cc heisses Wasser,
 { 160 g Britishgum.,

erwärmen, dann abkühlen und zusetzen:

100 g Traganth 60 : 1000,
 50 cc Essigsäure 8° Bé.,
 { 30 g Oxalsäure,
 { 75 cc Wasser,
 { 50 g Fluorchrom,
 { 12,5 cc Wasser,
 15 „ Natriumchlorat 1 : 3,
 30 g Glycerin,
 0,5 „ Rhodanammonium.

Nach dem Drucken 2 Stunden dämpfen ohne Druck, dann waschen und seifen auf der Lisseuse.

Chromotrop DW, ein neuer Chromentwickelungsfarbstoff für Wolle, steht im Ton zwischen Chromotrop FB und F4B, während es in der Blutechtheit bei Wäsche und Walke auf der gleichen guten Stufe wie Chromotrop F4B steht. Gegenüber den älteren Chromotropen FB und F4B einerseits und den auf Vorbeize gefärbten blauen Alizarinfarbstoffen andererseits liegt der Vortheil des neuen Farbstoffs darin, dass seine Färbungen in Walke, Wäsche, Decatur und Presse ihre ursprüngliche Farbe beibehalten und sich weder nach der grünen noch der rothen Seite hin merklich verändern. In den Färbeseigenschaften und den sonstigen Echtheitseigenschaften, besonders auch in Bezug auf die vorzügliche Lichtechtheit, verhält sich Chromotrop DW wie die älteren Chromotrope FB und F4B. — Bestellt wird das Färbebad für 100 k Waare mit 10 bis 20 k Glaubersalz, 3 bis 4 k (bei sehr hartem Wasser, 5 bis 6 k) Schwefelsäure und der nöthigen Menge Chromotrop DW; man geht bei 40° ein, treibt in 1½ Stunde zum Kochen und kocht 1 bis 1½ Stunden: hierauf wird das Bad etwas abgeschreckt und soviel Chromkali, wie Farbstoff verwendet wurde, zugesetzt, ausserdem werden aber noch 3 k Schwefelsäure und 3 bis 4 k Milchsäure zugegeben, wenn man volle Walk- und Wasserechtheit, was Blüten betrifft, erzielen will. — Bei nicht ganz reiner Wolle setzt man die zum Anfärben nöthige Menge Schwefelsäure des besseren Egalisirens halber erst nach 15 Minuten Kochen zu. — Der Farbstoff färbt gut durch, egalisiert bei obiger Arbeitsweise auf jedem Material (wenn dieses nicht übermässig fettig ist) vollkommen und kann auf loser Wolle, Zug, Garnen und Stückwaare auf offenen Kufen und jeder Art von Färbeapparaten gefärbt werden. Chromotrop DW lässt sich mit allen Chromentwickelungsfarbstoffen und mit allen chrombeständigen Säurefarbstoffen verbinden. Bei dem Milchsäureverfahren kann man nachträglich auch mit jedem Beizenfarbstoff im

gleichen Bade überfärben, auch ist bei diesem Verfahren die Fortbenutzung der Färbebäder zulässig. Auch als Untergrund oder Aufsatz für Küpenblau ist Chromotrop DW mit Vorthail anwendbar. Blankgeputzte Kupfergefässe und Färbeapparate beeinträchtigen die Schönheit und Echtheit der Färbung; man arbeitet jedoch ohne Nachtheil auf Kupfer, wenn es nicht blank, sondern mit einer Oxydschicht bedeckt ist. Sonst begegnet man den nachtheiligen Wirkungen des Kupfers durch Zusatz von Rhodan ammonium. — Weisse Baumwolleffekte, auch solche von Kunstseide werden durch Chromotrop DW nicht angefärbt.

Die Flavophosphine sind beständig gegen Reductionsmittel und lassen sich deshalb für Buntätzartikel auf Baumwolle, Wolle, Halbwolle, Seide und Halbseide sowohl mit Zinnsalz, wie in Combination mit Hydrosulfitäten anwenden.

Druckfarbe:

20 g Farbstoff,
50 cc Essigsäure 8° Bé.,
20 „ Acetin,
230 „ Wasser,
600 g saure Stärkeverdickung,
2 „ Weinsäure,
80 „ essigs. Tanninlösung 1 : 1.

Coupure:

600 g Gummilösung 1 : 2,
20 „ Acetin,
50 cc Essigsäure 8° Bé.,
4 g essigs. Tanninlösung 1 : 1,
326 „ Wasser.

Auf gebleichtem Stoff drucken, 1 Stunde ohne Druck dämpfen, durch ein Brechweinsteinbad passiren, waschen, seifen, schwach chloren. Der z. B. mit 2,5 Proz. Dianilazurin G gefärbte Seidenstoff wird mit folgender Aetzfarbe bedruckt:

30 g Flavophosphin 4 G conc. neu,
140 cc Wasser,
700 g Gummiwasser 1 : 2,
90 „ Zionsalz,
25 „ Rhodan ammonium,
15 „ Citronensäure.

Nach dem Druck 3 Minuten im Mather-Platt gedämpft, unter Zusatz von 2 g Weinsäure im Liter gewaschen und getrocknet. Ein mit 10 Proc. Aetzscharz WB gefärbter Wollstoff wird z. B. mit folgenden Aetzfarben bedruckt:

Aetzgelb:

{ 30 g Flavophosphin G conc. neu,
90 cc Wasser,
400 g Gummiwasser 1 : 2,
lösen, heiss zugeben:
400 „ Hydrosulfit N F W Höchst
und kalt zufügen:
100 „ Albuminlösung 1 : 1.

Aetzweiss:

600 g Hydrosulfit NFW,
 250 „ Gummiwasser 1 : 2,
 bei 50° lösen und kalt zugeben
 150 „ Albuminlösung 1 : 1.

Nach dem Druck 5 Minuten im Mather-Platt gedämpft (nicht gewaschen).

Sonstige Verfahren. Natriumsuperoxyd als Bleichmittel. Nach einem Rundschreiben der Elektrochemischen Fabrik Natrium kommt Natriumsuperoxyd in Betracht bei der Bleiche von Wolle, gemischten Geweben (Halbwolle und Halbseide), Seide, Filz, Stroh, Horn, Knochen, Elfenbein u. a. m. Für Baumwolle ist die Bleiche mit Natriumsuperoxyd wesentlich theurer als Chlorkalk, und man verwendet es nur, wenn die Erhaltung der (bei Chlorbleiche stark geschwächten) Faser und andere Vortheile gewünscht werden. Alle zu bleichenden Stoffe müssen in Seifen- oder anderen Bädern vorher gut gereinigt werden. Das für die Bleiche bestimmte reine Wasser soll so kalt wie möglich für das Bleichbad genommen werden, da erwärmtes Wasser eine Abgabe von Sauerstoff im Bade herbeiführt, die erst nach dem Eingehen mit der Waare stattfinden soll. Während des Bleichens ist es nöthig, das Bleichbad mittels Lakmuspapiers auf seine Alkalinität zu prüfen. — Für wollene und halbwollene Waaren berechnet man zunächst die Wassermenge, welche nöthig ist, um etwa 100 k Waare vollständig zu bedecken und die ungefähr 15 hl betragen dürfte, wobei jedoch das von der Wäsche her in der Waare bereits enthaltene Wasser mit in Berechnung zu ziehen ist. Dem kalten Wasserbade setzt man 9,9 k Schwefelsäure 66° Bé. und dann langsam unter Umrühren 7,5 k Natriumsuperoxyd zu, rührt gründlich durch und prüft mit Lakmuspapier. Reagirt das Bad neutral, so kann mit dem Bleichen begonnen werden; für Halbwollwaaren setzt man aber zuvor etwas Ammoniak zu, bis rothes Lakmuspapier schwach blau gefärbt wird. Nachdem man die Waare eingebracht, stellt man Dampf auf und steigert die Temperatur langsam, vielleicht während einer Stunde auf 50°, dann sperrt man den Dampf während einer Stunde ab, treibt sodann auf 80° und lässt weitere 3 Stunden stecken, worauf die Waare den genügenden Grad von Weisse erlangt hat. Sie wird nun zwischen Walzen ausgequetscht, wobei die abgequetschte Flotte in den Bottich zurückläuft, hierauf in einem Bade aus 450 cc Schwefelsäure auf 750 l Wasser gesäuert und dann gut gespült, bis alle Säure entfernt ist. Die für helle Farben bestimmten Stoffe können dann sofort zur Färberei kommen, während weiss bleibende Stoffe mit etwas Indigo, Anilinblau oder Violett schwach gebläut werden.

Wasserstoffsuperoxydbleiche ist nach G. Wachtel (Färbz. 1904, 58) billiger als die mit Natriumsuperoxyd.

Kostender elektrischen Bleiche. Fraass (Färbz. 1904, 69) stellt folgende Rechnung auf: 500 k Waare erfordern 20 hl Elektrolytbleichlauge von 2,5 bis 2,7 g bleichendem Chlor im Liter, also 5 bis 5,4 k

Chlor. Diese Menge Chlor wird von einem Apparat „System Schuckert“ mit 40 Amp. und 110 Volt in 8 bis 9 Stunden unter Verwendung einer 10proc. Salzlösung in Form einer Lauge von 20 g bleichendem Chlor im Liter, also mit einem Salzverbrauch von maximal 29 k geleistet. Die Rechnung lautet demnach in diesem Falle folgendermaassen :

Salzverbrauch : 29 k Salz à 2,2 Mk., für 100 k	0,64 Mk.
Kraftverbrauch : 40 Amp. \times 110 Volt \times 9 Stunden = 39,6 Kilo-	
wattstunden = rund 60 Pf.-Stunden = 100 Mk. für das Jahr	
oder bei 300 Arbeitstagen 3,3 Pfg. f. d. Stunde 60 \times 3,3 Pfg. =	1,98 „
Apparat „System Schuckert“ 2500 Mk., Amortisation 250 Mk.	
oder für den Tag =	0,83 „
Versicherung : 44 Proc. von 2500 Mk., für den Tag =	0,33 „
	3,78 Mk.
Schwefelsäure (20 hl Flotte) 2 l à 5,2 Pfg. =	0,10 „
	3,88 Mk.

Die Herstellungskosten des zum Bleichen von 500 k Waare nöthigen Elektrolytchlor einschliesslich der Säuerungskosten betragen demnach 3,88 Mk. — Beim Bleichen mit Chlorkalk benöthigt diese Waarenmenge 20 hl Chlorkalklauge von 1¹/₂ bis 1³/₄° Bé. entsprechend 42 k Chlorkalk von 32 Proc.; die Säuerung (20 hl Flotte) 10 l Schwefelsäure. Den berechneten Kosten von 3,88 Mk. sind also die Ausgaben für 42 k Chlorkalk sowie für 10 l Schwefelsäure gegenüber zu stellen.

Die ununterbrochene Breitbleiche nach Muntadas wird ausführlich besprochen und kritisirt (Z. Farben. 1904, 29).

Die Schwächung der Baumwolle durch Säuren und Wärme untersuchte A. Scheurer (Bull. Mulh. 1904, 211). Von jeder Säure wurden zwei Ansätze, entsprechend 10 bis 20 g Oxalsäure im Liter Traganthwasser, versucht. A wurde 3 Tage lang in der Trockenkammer bei 40 bis 50° verhängt, — B erhielt ein zweimaliges Dämpfen von je 2 Minuten (Kontinu), — C ein Dämpfen von 20 Minuten, — D eine Dämpfung von 2 Stunden im gesättigten Dampf bei 100° im Sack, — E eine Dämpfung von 50 Minuten im mehr trockenem Dampf im Sack, — F eine Dämpfung von ³/₄ Stunden bei 100° im Versuchsdämpfkasten. Nach dem Waschen mit warmem Wasser wurden alle Muster auf die gleiche Breite gespannt und getrocknet. Die Resultate sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt :

	Schwächung in Proc.					
	A	B	C	D	E	F
Schwache Oxalsäure (10 g)	23	15	16	15	18	17
Starke „ (20 g)	27	17	22	51	27	35
Schwache Milchsäure	18	18	12	12	15	16
Starke „	10	18	17	14	14	12
Schwache Weinsäure	13	16	16	15	15	12
Starke „	13	11	16	22	18	17
Schwache Citronensäure	12	13	10	18	16	15
Starke „	10	17	15	12	12	18

Die Schwächung der Baumwolle beim Dämpfen für sich:

	Schwächung in Proc.
1. Trocknen in ungeheizter Kammer (4 Stunden), Waschen	0
2. Trocknen in ungeheizter Kammer, nicht gewaschen, sondern gedämpft	21,5
3. Noch 2 Stunden länger gedämpft	41,5

Somit beträgt die Schwächung durch die Einwirkung des Dämpfens in vollem Dampf bei 99°: $41,5 - 21,5 = 19,5$ oder 20 Proc.

Die Mercerisirung der Baumwolle besprechen J. H ü b n e r und W. P o p e (Z. angew. 1904, 777). Trockene Stränge von zweifach fünfziger gebleichtem Garn wurden in Natronlauge verschiedener Concentration von 1 bis 80° Tw. eingetaucht, mit kaltem Wasser bis zur Entfernung des Alkalis gewaschen und dann gleichzeitig mit einem nicht mit Natronlauge behandelten Strang mit Benzopurpurin 4 B, und zwar mit $\frac{1}{4}$ Proc. vom Gewicht der Baumwolle durch halbstündiges Kochen gefärbt. Ein Vergleich der so erhaltenen Ausfärbungen gab folgendes Resultat: 1. Kalte Natronlauge von 1 Proc. erhöht merklich die Verwandtschaft der Baumwolle zu directen Farbstoffen, und bis 18 Proc. nimmt die Aufnahmefähigkeit für Farbstoffe nahezu proportional der Concentration der angewandten Natronlauge zu. 2. Von 18 bis 22° Tw. hat die steigende Concentration der Natronlauge einen grösseren Einfluss auf die Verwandtschaft zu Farbstoffen wie zuvor. 3. Dieser Einfluss wird noch gesteigert durch Natronlauge von 26 bis 30° Tw. 4. Ueber 30° Tw. jedoch hat die zunehmende Concentration einen geringeren Einfluss auf die Verwandtschaft der Faser zu Farbstoffen, so dass die Steigerung der Concentration von 30 bis 40° Tw. den gleichen Einfluss hat, wie die von 26 bis 28° oder von 28 bis 30° Tw. Ueber 45° Tw. übt die stärkere Concentration nur geringen Einfluss auf die Aufnahme von Farbstoffen aus, so dass die grösste Zunahme bei einer Behandlung mit Natronlauge von 55 bis 70° Tw. erreicht wird, und nur ein geübtes Auge zu erkennen vermag, dass das mit Natronlauge von 70° behandelte Garn stärker gefärbt ist, als das mit 35° Tw. 5. Wird die Concentration der Natronlauge über 70° Tw. gesteigert, so tritt eine Abnahme der Aufnahmefähigkeit der Faser für Farbstoffe ein. Der mit Natronlauge von 80° Tw. behandelte Strang ist ebenso stark gefärbt, wie der mit Natronlauge von 35° Tw. behandelte. — Garnstränge der gleichen Beschaffenheit wie in den vorhergehenden Versuchen wurden mit Natronlauge von 10, 20, 30, 40 und 50° Tw. sowohl bei 20 wie bei 80° behandelt, dann gut ausgewaschen, getrocknet und gleichzeitig mit 1 Proc. Benzopurpurin in kochendem Bade gefärbt. Ein Vergleich der Ausfärbungen ergab, dass während Natronlauge von 20° Tw. heiss eine etwas stärkere Färbung veranlasst, als solche von 10° Tw. kalt, andererseits Natronlauge von 30° Tw. heiss Anlass zu schwächerer Färbung gibt als Natronlauge von 20° Tw., die kalt verwandt wurde. Der Unterschied der Einwirkung wird mit zunehmender Concentration gesteigert, es wurde gefunden, dass eine Behandlung der Baumwolle mit heisser Natronlauge von 50° Tw.

den gleichen Erfolg hat, wie Natronlauge von 30° Tw. — Es wurden nun Stränge mit Natronlauge von 1, 2 und 3° Tw. sowohl bei 20 wie bei 100° für 15 Minuten behandelt, die kalt behandelten mit kaltem und die heiss behandelten mit heissem Wasser ausgewaschen. Alle Stränge wurden im gleichen Bade mit $\frac{1}{4}$ Proc. Benzopurpurin gefärbt. Es ergab sich, dass Kochen mit Natronlauge von 2° Tw. keinen Einfluss auf die Aufnahmefähigkeit der Baumwolle für substantive Farbstoffe hat, während durch die Behandlung mit kalter Natronlauge von der gleichen Concentration die Stärke der Ausfärbung merklich erhöht wurde. — Das Maximum der Schrumpfung wird erreicht bei einer Concentration von 45 bis 50° Tw., während bei höherer Concentration die anfängliche Schrumpfung geringer ist; bei dem nachfolgenden Waschen aber kommt für kurze Zeit die grössere Schrumpfwirkung der niederen Concentration zur Einwirkung. Daraus folgt, dass bei Anwendung einer Lauge von 45° Tw. die Schrumpfung während der eigentlichen Imprägnation eintritt und bei dem nachfolgenden Waschen ein geringerer Zug auf die Arme der Garnmercerisirungsmaschine oder auf die Kluppen des Spannr Rahmens ausgeübt wird. Die Gefahr, dass das Garn oder das Stück während dem der Imprägnation folgenden Waschen zerreisst, vergrössert sich mithin mit zunehmender Concentration und kann deshalb durch Anwendung verdünnter Laugen vermieden werden. Wenn man ferner die Einwirkung der Lauge auf die Farbstoffaufnahme der Faser in Betracht zieht, so wird die Anwendung einer Lauge von 70 oder 80° Tw. eine ungleichmässigere Ausfärbung zur Folge haben, da an einigen Stellen während des Waschens die stärkere Wirkung der verdünnten Lauge die Aufnahmefähigkeit der Faser für den Farbstoff erhöht. Es scheint, dass die Aufnahmefähigkeit der mercerisirten Faser für Farbstoffe proportional ist der bei der Behandlung derselben mit Laugen eintretenden Verkürzung. — Legt man einige Fasern loser Baumwolle auf ein Objectglas und beobachtet das Verhalten derselben, wenn ein auf das Objectglas gebrachter Tropfen Natronlauge mit diesen in Berührung kommt, so findet keine Einwirkung statt, bis die Concentration der Natronlauge 16° Tw. erreicht. Bei dieser Concentration beobachtet man, wie die Faser während der ersten 2 oder 3 Secunden, nachdem die Natronlauge mit derselben in Berührung gekommen ist, ihre natürliche, schraubenartige Drehung langsam, aber unvollkommen verliert, indem sie sich in den zu den natürlichen Drehungen entgegengesetzten Richtungen aufwindet. Die Erscheinung bleibt die gleiche bis zu einer Concentration von 20° Tw. Bei dieser folgt auf rasch verlaufendes Aufwinden der Faser ein langsames Aufrollen, das aber bei dieser Concentration noch unvollkommen bleibt. Bei einer Concentration von 20° Tw. erscheinen Luftblasen im inneren Kanal, und die Durchsichtigkeit der Faser, welche durch die Lauge hervorgerufen wird, tritt viel langsamer ein, als mit verdünnteren Laugen. Bei einer Concentration von 26° Tw. wird das anfänglich raschere Aufdrehen und spätere langsamere Aufwinden verwirrt, die Faser dreht sich langsam und regelmässig während ungefähr

5 Secunden auf und erscheint dann als ein Band, das noch mässig gedreht ist. Bei 28° Tw. ist die Wirkung der Natronlauge merklich langsamer, das Aufwinden dauert für ungefähr 15 Secunden und die natürliche Drehung der Faser verschwindet fast vollständig. Mit Soda von 30° Tw. verschwindet dieselbe gänzlich. Mit Natronlauge von 35° Tw. geht das Aufdrehen der Faser noch ziemlich rasch vor sich und nimmt ungefähr 15 Secunden in Anspruch, dann beginnt die Faser zu quellen und wird durchsichtiger. Es ist deutlich sichtbar, dass das Schwellen nach dem Aufdrehen stattfindet. Durch Natronlauge von 40° Tw. werden weniger Luftblasen sichtbar, und das Quellen vollzieht sich rascher, so dass man beobachten kann, dass ein Theil der Faser schon zu quellen beginnt, während ein anderer sich noch im Stadium des Aufdrehens befindet. Bei einer Concentration von 45° Tw. bleiben keine Luftblasen im Kanal, der fast gänzlich verschwindet, Schwellen und Aufdrehen finden fast gleichzeitig statt, und die ganze Einwirkung ist in 15 Secunden vollendet. Mit Lauge von 60° Tw. tritt in den ersten 8 Secunden keine Einwirkung ein und dann beginnt die Faser erst zu quellen und später sich langsam aufzudrehen, letzteres dauert ungefähr 1 Minute. Dasselbe ist der Fall bei der Einwirkung der Lauge von 65 bis 70° Tw., das Quellen geht dem Aufdrehen voraus, letztere Reaction vollzieht sich sehr langsam und ist noch nach 2 Minuten bemerkbar. Bei noch höherer Concentration vollzieht sich die Einwirkung in derselben Reihenfolge, nur noch viel langsamer, die Fasern scheinen dabei aufzubersten. Daraus ergibt sich, dass bis zu einer Concentration von 40° Tw. die Quellwirkung der Lauge nach dem Aufdrehen der Faser eintritt, während bei höherer Concentration das Umgekehrte der Fall ist, das Aufwinden folgt nach dem Quellen. Da nun die Concentration von 40° Tw. die niedrigste ist, mit der eine durchgreifende Mercerisirungswirkung in der Praxis erzielt werden kann, so folgt daraus, dass die Erzeugung von Glanz abhängig ist von der Einwirkung einer so concentrirten Lauge, dass das Aufwinden der Faser entweder gleichzeitig oder nach dem Quellen stattfindet. Dass dies eine nothwendige Bedingung für die Erzeugung von Glanz ist, wird noch durch eine weitere Beobachtung bestätigt. Da es eine bekannte Thatsache ist, dass heisse Natronlauge eine weit geringere Mercerisirungswirkung hat als kalte von der gleichen Stärke, so wurde das Verhalten der Faser gegen eine Lauge von 50° Tw. sowohl bei 20° wie bei 90° unter dem Mikroskop untersucht. Im ersten Falle quellen die Fasern langsam und drehen sich erst nachher auf, im letzteren drehen sie sich sofort rasch auf, und erst nach beendigtem Aufdrehen setzt das Quellen ein. — Zur Erzeugung von Seidenglanz auf Baumwolle, sind erforderlich das Quellen, Schrumpfen und Aufwinden der Faser. Alle Reagentien, welche diese drei Wirkungen ausüben, wie Natronlauge, Natronlauge mit Wasserglas oder mit Glycerin, Salpetersäure, geben einen starken Glanz. Reagentien, welche nicht gleichzeitig alle drei Wirkungen haben, sind ungeeignet zur Erzeugung von Glanz selbst dann, wenn zwei der genannten Einwirkungen in hohem Grade durch die

Reagentien erzielt werden. So bewirkt Schwefelnatrium und Salzsäure rasches Aufdrehen der Faser, aber nur mässiges Quellen und Schrumpfen, Baryumquecksilberjodid veranlasst starkes Schwellen und Schrumpfen, aber kein Aufdrehen, Chlorzink, Kaliumjodid, Kaliumquecksilberjodid bewirkt gar kein Aufdrehen, aber mässiges Quellen und Schrumpfen der Faser; keines der genannten Reagentien gibt einen merklichen Glanz. — Ein Beweis dafür, dass Aufdrehen, Quellen und Schrumpfen zusammenwirken müssen, um einen Glanz auf der Baumwollfaser hervorzurufen, ist durch folgenden Versuch erbracht worden. Ein Strang 66 cm lang, mit der Bruchbelastung $417,4 \pm 2,1$ g wurde in Natronlauge von 65° Tw. eingelegt; er war nach dem Waschen und Trocknen bis auf eine Länge von 44,8 cm geschrumpft und sein Bruchgewicht war auf $526 \pm 3,8$ g gestiegen. Ein ebensolcher Strang war durch die Behandlung mit Baryumquecksilberjodid auf eine Länge von 48,9 cm verkürzt, seine Bruchbelastung auf $526 \pm 3,3$ gestiegen. Während also die Schrumpfung und Schwellung in beiden Fällen nahezu die gleiche ist, besteht zwischen der Wirkungsweise der beiden Reagentien trotzdem der Unterschied, dass Natronlauge ein starkes Aufdrehen der Faser zur Folge hat, was durch Baryumquecksilberjodid nicht veranlasst wird. Das mit Natronlauge im gestreckten Zustande behandelte Garn zeigte dementsprechend einen starken Glanz, das mit Baryumquecksilberjodid in derselben Weise behandelte nur eine ganz geringe Zunahme des ursprünglichen Glanzes. — Unter dem Mikroskop bemerkt man, dass eine Baumwollfaser nicht nur von links nach rechts oder umgekehrt gedreht ist, sondern dass verschiedene Theile derselben nach der einen und verschiedene Theile nach der anderen Richtung gedreht sind. Wird nun eine Faser in gestrecktem Zustande mit starker Natronlauge behandelt, so dass sich dieselbe nicht willkürlich aufdrehen kann, so erfolgt theilweises Aufdrehen zuerst in der einen Richtung, andere Theile der Faser, welche z. B. in entgegengesetzter Richtung gedreht sind, winden sich nun auf und die vorher aufgedrehten Theile der Faser, welche nunmehr in einem gelatinösen Zustand sind, werden wieder gewunden. Die gestreckt mercerisirte Faser erhält daher wieder Drehungen, welche jedoch im Gegensatz zu den natürlichen Drehungen der bandartigen Faser eine Anzahl gerundeter, glatter Oberflächen erzeugen, die in verschiedenen Winkeln zueinander stehen und lichtreflectirend wirken. Die Faser hat nicht das Aussehen eines glatten Röhrchens, sondern sie zeigt deutlich gerundete Drehungen, wie es durch Mikrophotographien, in natürlichen Farben, die in elliptisch polarisirtem Lichte aufgenommen waren, veranschaulicht wird. Einen weiteren Beweis bilden Schnitte von lose und gestreckt mercerisirten Fasern. Die ersteren sind meist rund, während die letzteren mehr das Aussehen von Polygonen mit gerundeten Ecken haben. Ein anderer klarer und sinnreicher Beweis wurde erbracht durch die Herstellung von mercerisirten Baumwollformen in vergrössertem Maassstabe aus Glasstäbchen. — Runde Glasstäbe repräsentiren die Form entsprechend der Annahme früherer Beobachter, während gedrehte Stäbchen das Aussehen

der beschriebenen Formen darstellen. Eine Anzahl dieser Stäbchen wurde dann in einem Rahmen fixirt. Während die aus runden Glasstäben hergestellte Fläche kaum merklichen Glanz zeigt, erscheint die andere brillant und zeigt den der gestreckt mercerisirten Baumwolle eigenthümlichen, schimmernden Glanz.

Das Beizen der Seide mit Zinn, Eisen und Thonerde untersuchte P. Heermann (Bull. Mulh. 1904, 159). Hinsichtlich der Temperatur wurden die Unterschiede zwischen 0 und 30° in Zwischenstufen von je 5° bei einer 6stündigen Dauer festgestellt. Während die abgekochte Seide zwischen 0 und 30° stets dieselben Mengen Zinn oder Eisen fixirt, steigen die letzteren bei der rohen Seide mit der Temperatur. Bei 50° fällt die Menge des fixirten Zinntetrachlorids beträchtlich niedriger aus, als bei der Grenze von 30°; diese Gewichtsverminderung rührt offenbar von der zerstörenden Wirkung der Zinnbeize auf die Faser her. Bei Chromsalzen tritt die entgegengesetzte Erscheinung zu Tage, indem es die rohe Seide ist, welche zwischen 0 und 30° stets dieselbe Menge Chromoxyd aufnimmt, während das Aufnahmeverhältniss bei der abgekochten Seide mit der Temperatur steigt. Während sich die Zinnoxid- und Eisensalze entgegengesetzt den Chromsalzen verhalten, zeigen die Thonerdesalze für die beiden Faserarten die gleichen Aufnahmemengen unabhängig von der Temperatur. — Die Untersuchung des Einflusses der Bäderconcentration ist von besonderer Wichtigkeit, da es sich darum handelt, einerseits die für die Aufnahme der Basen günstigsten Bedingungen, wie andererseits die ökonomischen Grundsätze für die billigste Arbeitsweise festzustellen. In der That gibt es Beizen, welche die Metallbase am leichtesten in concentrirter Lösung abgeben und andererseits solche, die sich in verdünnterer Lösung am günstigsten verhalten. Die Behandlung wurde während 6 Stunden bei 15° vorgenommen. Zinn- und Eisenlösungen waren 50° Bé., Chromlösungen 30° Bé., Thonerdelösungen 15° Bé. stark und wurden für die Versuche um je 5 zu 5° verdünnter angewendet. Das Zinntetrachlorid von hoher Concentration gibt nur eine geringe Gewichtszunahme und lässt kein regelmässig aufsteigendes Verhältniss erkennen. Für die rohe Seide findet eine reichliche Fixirung der Base bei 15° Bé. statt, während für die abgekochte das Maximum bei 35° Bé. liegt. Dieselben Verhältnisse gelten auch ungefähr für das Eisen. Die concentrirtesten Lösungen haben keine Wirksamkeit, das Maximum befindet sich bei 35° Bé. Das Auf- und Absteigen der Absorption geht übrigens bei den Eisensalzen viel regelmässiger vor sich, als bei den Zinnoxidsalzen. Gegenüber den Chromsalzen verhalten sich die beiden Faserarten in gleicher Weise; bei 30° Bé. findet man das Aufnahmemaximum, wobei bei der Abnahme der Concentration bedeutende Regelmässigkeit beobachtet wird. Für Thonerde lässt sich die vortheilhafteste Fixirung der Base bei 5° Bé. feststellen. Im Allgemeinen lässt sich sagen, dass die stark concentrirten Zinn- und Eisenlösungen sich passiv verhalten; beim Verdünnen der Lösung wird ein bestimmtes Maximum erreicht, über welches hinaus die Absorption mit der weiteren

Verdünnung sinkt. Chromsalze wirken normal und regelmässig, indem die höchst concentrirten Lösungen das Aufnahmemaximum zeigen. Für Thonerdesalze besteht die auffällige Thatsache, dass die Lösung von 5° Bé. wirksamer ist, als diejenige von 10° Bé. und diese wieder als die von 15° Bé. — Es wird ferner die Frage der wiederholten Beizung mit Zinn untersucht, jedoch nicht definitiv gelöst; wenn es thatsächlich der Fall wäre, dass das wiederholte Beizen in verdünnteren Zinnlösungen gegenüber der einmaligen Behandlung in concentrirtem Bade in Bezug auf die Zinnersparniss Vorthelle biete, so muss andererseits in Betracht gezogen werden, dass die zahlreichen Arbeiten und der Zeitverlust diese Vorthelle wieder aufwiegen. — Basicitätszahl ist der Quotient aus der absoluten Säuremenge und des absoluten Metallquantums. Für das normale Zinntetrachlorid SnCl_4 beträgt die Basicitätszahl 1,23. Die Zahl 1 entspricht dem möglichst basischen Zinntetrachlorid, d. h. einer Lösung, die bereits beginnt Flocken des Zinnoxidhydrats auszuscheiden. Es wurde festgestellt, dass für Zinn der Säureüberschuss bis zu einer gewissen Grenze für die Abgabe der Base an die Faser ohne Einfluss ist und dass der Baseüberschuss sehr günstig wirkt. Für Eisen wurde, ausgehend von dem gewöhnlich angewandten basischen Eisensulfat, die Basicität einerseits bis zum Ausfallen der Flocken von Eisenoxihydrat, die nicht wieder in Lösung gehen, erhöht und die Zahl 1,87 erhalten, andererseits in entgegengesetztem Sinne durch das gewöhnlich angewandte Salz mit Basicitätszahl 2 gehend, die Basicitätszahl 2,33 erreicht. Die Resultate sind regelmässig, indem die Seide mit dem am meisten basischen Salz 10 Proc. Gewichtszunahme erfährt, während diese letztere mit der sinkenden Basicität bis auf 3 Proc. heruntergeht. Für Chrom steigt die Aufnahme ebenfalls mit der Basicität und vermindert sich mit der Abnahme der letzteren. Thonerde verhält sich wie Zinn. Im grossen Ganzen geben Zinnoxid- und Thonerdesalze fast die gleichen Mengen Base aus ihren sauren, wie normal basischen Lösungen ab; Eisen fixirt sich um so weniger, je geringer der Gehalt des Bades an Eisenoxihydrat ist; Chrom verhält sich in gleicher Weise. Der Beizprocess verläuft im Allgemeinen für alle vier Metalle um so günstiger, je basischer die Salzlösung ist.

Theorie des Beizens und Färbens bespricht ausführlich P. Heermann (Färbz. 1904, 111, 165 u. 218). Es wurde gefunden, dass die Basicität bei den verschiedenen Beizen und Fasern von sehr verschiedener Wirkung ist. Während bei den einen Beizen (Zinnbeize, Thonbeize) die sauersten Beizen annähernd so viel Beize an die Fasern abgeben, wie die Grundbeizen mit normaler Basicitätszahl, findet bei andern Beizen (Eisenbeize) ein gleichmässiges Sinken der Beizenzahl mit dem Steigen der Basicitätszahl statt; wieder bei andern Beizen (Chrombeize) erscheint die Beizenaufnahme mit Ueberschreiten des Null- oder Normalpunktes wie abgeschnitten. — Im Gegensatz zu diesen Begleiterscheinungen beim Steigen der Basicitätszahl wird beim Sinken der letzteren fast überall ein fortschreitendes Wachsen der Beizenaufnahme

wahrgenommen. Hier verhalten sich nun wieder die zwei geprüften Fasern theilweise entgegengesetzt (Zinnbeize). — Im Allgemeinen muss die Basicität einer Beize genau bekannt und eingestellt sein und entweder nach beiden Seiten oder aber in einzelnen Fällen mindestens nach einer Seite hin scharf abgegrenzt gehalten werden, um vor Ueberraschungen verschiedenster Art bewahrt zu bleiben. — Ferner verläuft der Beizprocess in der Weise, dass bestimmte Fasern aus bestimmten normal-basischen Beizen unter Wärmeentwicklung Base und Säure in stehendem Verhältniss, bei gleichzeitiger Herabsetzung des specifischen Gewichtes in leicht säurelöslicher Form allmählich herausziehen, ohne sich in ihrem chemischen und structurellen Habitus zu verändern. Die Menge aufgenommener Beize hängt ausser von den individuellen Grundeigenschaften der Beize und der Faser selbst auch noch fast immer merklich ab von der Beizdauer, der Beizenconcentration, der Basicität und der Menge der Beize. Die Säure fliesst beim Waschen zum grössten Theil ab und die Base bleibt, quantitativ unabhängig von der Menge mechanisch anhaftender Beizenlösung, als basisches Salz oder Metallhydrat in der Faser zurück. Nach dem Alkalisiren und besonders Trocknen wird die Base als schwerer säurelösliches Oxydhydrat, Oxyd (oder ultrabasisches Salz) wasch- und seifenecht fixirt. — Werden diese Vorgänge theoretisch gedeutet, so können sie weder mit der Imprägnationstheorie, noch mit der metallorganischen Theorie, noch mit der Lösungstheorie in allen Punkten in Einklang gebracht werden. Mit der rein katalytischen Theorie liessen sich die Vorgänge allenfalls erklären, wenngleich manchmal nicht in ganz zwangloser Weise. Am einfachsten und glattesten lassen sich die Vorgänge nach der ionetischen Theorie, die allerdings noch ihrer weiteren Bestätigung bedarf, erklären. Nach dieser letzteren könnte der Beizprocess folgendermaassen gedacht werden. Es gibt Fasern von geringerer und höherer Elektroaffinität (die elektrischen Eigenschaften der Seide z. B. sind genugsam bekannt), ebenso Beizen von geringerer und grösserer elektrolytischen Dissociation. Die Affinität einer Beize zu einer Faser erreicht ihren Höhepunkt, wenn die grösste Dissociation der Beize mit der grössten Differenz zwischen den Elektroaffinitäten der Beizen-Ionen und der Faser zusammentrifft. Die elektroaffinere Faser entladet allmählich die bereits vorhandenen (und vom Chemismus, Temperatur u. s. w. in ihrer Zahl abhängigen) weniger elektroaffinen Ionen oder Ionencomplexe der Beize. Die so entladenen Ionencomplexe (nunmehr blosse Atomcomplexe) lagern sich im Entstehungszustande in der Faser gleichmässig ab und werden zunächst labil mitsammt der Säure fixirt. Beim Waschen wird die der Base zugehörige Säure zum grössten Theil entfernt und die herausgezogene Base waschecht fixirt. Hierbei scheint noch ein weiterer Theil Base fixirt zu werden, sei es durch blosse hydrolytische Spaltung oder durch katalytische Wirkung der schon in feinster Form niedergeschlagenen metallischen Base. Durch Alkali, Trocknen, Dämpfen u. s. w. kann die gesammte Säure der Faser entzogen werden unter Zurücklassung von freiem, schwerlöslichem Metalloxyd bez. Oxydhydrat.

Die Beizen in der Seidenfärberei. C. Knapstein (Färbz. 1904, 248) ist mit den Ausführungen von Heermann nicht einverstanden. An und für sich lassen sich sowohl für die „Lösungstheorie“ wie auch für die „chemische Theorie“ gewichtige Gründe anführen, und fast alle Erscheinungen beim Beizen und Färben sind nie für eine Theorie bestimmend. Man kommt im Laufe der Jahre kaum zu einer bestimmten Ansicht oder aber zu dem Resultat, dass man die beiden Theorien miteinander vereinigen muss. Der Färbereibetrieb in der Seiden- und Baumwollfärberei sorgt stets für basische Beizen, auch heute noch. In beiden Betrieben fügt man den Beizen, da wo es zweckmässig erscheint, Neutralisierungsmittel, meist Soda, zu. Dieses beruht auf langjährigen Erfahrungen, man weiss aus Tausenden gebeizten Partien, dass die Aufnahme der Beize von Seide und Baumwolle sich nach der Basicität der Beize richtet, so dass man den Satz aufstellen kann: Die von der Baumwollen- oder Seidenfaser aufgenommene Beizenmenge ist von der Concentration und Basicität der Beize selbst abhängig. Hieraus geht hervor, dass die genannten Fasern die Beize in einer basischeren Form aufzunehmen bestrebt sind, als sie in dem Beizbad vorhanden ist. So stehen die in der Praxis gemachten Erfahrungen im Widerspruch mit den Anschauungen von Heermann. — Die Ionenlehre kann hier auch nicht zur Aufstellung einer neuen Färb- oder Beiztheorie dienen.

Türkischrothöl. Nach W. Herbig (Färbz. 1904, 24) ergibt bei der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Olivenöl die genaue Untersuchung der sauren Waschwässer, dass die concentrirte Säure verseifend auf das Triglycerid einwirkt. Die Menge der zur Reaction verbrauchten Schwefelsäure ist äquivalent derjenigen Menge Oelsäure, welche zur Bildung von Stearinschwefelsäure verbraucht wird. In besonderen Fällen kann eine grössere Menge freier Oelsäure entstehen, als zur Bindung der beim Sulfoniren verbrauchten Schwefelsäure beansprucht wird. — Das Glycerin, welches beim Verseifen des Oeles entsteht, findet sich in der Unterlauge als freies Glycerin oder als Glycerinschwefelsäure; letzterer Fall ist indessen nicht sehr wahrscheinlich. — Die Untersuchung des gewaschenen und getrockneten sulfonirten Oeles zeigt, dass beim Trocknen eine Zersetzung vor sich geht, auch bei noch so vorsichtiger Behandlung des Productes, wobei namentlich die Abspaltung von Schwefelsäure bez. Natriumsulfat unter Bildung von Oxystearinsäure in das Auge zu fassen ist. — Die Bildung der Oxystearinsäure während des Beizens beim Türkischrothfärben ist nach dem hierbei üblichen Verfahren sicher anzunehmen, so dass zur Lackbildung die Anwesenheit der Oxystearinsäure allein in Betracht zu ziehen ist, während die vorhandene Stearinschwefelsäure oder das Natriumsalz der letzteren sich an der Lackbildung nicht zu betheiligen scheinen. — Eine stärkere Verseifung des Triglycerides, wie man es durch Vermehrung der Menge der einwirkenden Schwefelsäure, höherer Temperatur und längere Einwirkung der Säure erreichen kann, ist für die Güte des mit einer derartigen Oelbeize erhaltenen Farblackes nicht förderlich. Es erscheint zur Erzielung

einer guten Oelbeize vielmehr vortheilhaft, die Menge der einwirkenden Säure so zu wählen, dass nur ein bestimmter Procentsatz des Oeles unter gleichzeitiger Bildung von Stearinschwefelsäure verseift wird und dass in der Oelbeize noch unzersetztes Triglycerid vorhanden ist.

Theorie des Färbevorganges. W. Biltz (Ber. deutsch. 1904, 1766) sieht in der Färbung collodial gelöste Stoffe. — P. D. Zacharias (das. S. 4387) erhebt Prioritätsansprüche. — Ostwald (Z. Elektr. 1904, 675) hat Bedenken gegen diese Theorie, während J. Müller (Bull. Rouen 1904, 35) für die collodiale Natur der Faser ist.

Färbetheorie. A. Binz und G. Schroeter (Ber. deutsch. 1904, 728) wenden sich gegen Georgievics. — Nach E. Knecht (das. S. 3482) liegen dem Färben der Wolle chemische Vorgänge zu Grunde. — R. Willstätter (das. S. 3758) ist gegen die chemische Erklärung der Färbung.

Seide und Wolle als Farbstoffbildner. H. Pauly und A. Binz (Z. Farben. 1904, 373) zeigen, dass es das Tyrosin ist, das die Färbung der Nägel, der Haare und der Seide durch Diazolösungen verursacht. Auch die Wolle enthält als Keratinkörper Tyrosin, nur weniger als die Seide, und dementsprechend waren hier ebenfalls in soda-alkalischen Diazolösungen Färbungen zu erzielen, die in der Nüance mit den Seidenfärbungen übereinstimmten, aber schwächer waren als diese.

Indigoküpe. A. Binz und A. Walter (Z. angew. 1904, 40) geben zur Unterstützung ihrer Ansicht über die Indigoreaction (J. 1903, 524) vergrösserte Abbildungen von Indigo.

Zink-Kalk-Küpe. H. Bucherer (Z. Farben. 1904, 24) wendet sich gegen Binz und Walter (J. 1903, 524).

Wollblauerei. Die Hydrosulfitküpe arbeitet schnell, ist satzfrei und gibt leicht die verschiedenen Farbtöne. Dagegen braucht die Gährungsküpe mehrere Tage zum Ankommen, die Apparatur ist grösser und schwerfälliger, man kann auch im Verhältniss zum Küpeninhalt weniger Wolle einblauen und wenn die Flotte je grün geworden ist, dauert die Wiederherstellung immerhin über Nacht. Indessen beginnt beim Weiterarbeiten das Bild sich etwas zu ändern. Die Flotte der Hydrosulfitküpe färbt sich dunkler, sie wird trübe. In kurzen Pausen muss Hydrosulfit zugesetzt werden, weil die grossen Wollmengen bei jedem Ein- und Ausblauen die Küpenflüssigkeit stark oxydiren und damit in schlechten Zustand bringen. Man darf also die Hydrosulfitküpe nicht aus den Augen lassen, man muss nach jedem Zug controliren und auf guten Stand einstellen. Während dieser Zeit arbeitet die Gährungsküpe, die nur Abends einmal gespeist und verwärmt wird, zwar langsam, aber sicher. Bekannt ist, dass in dem Hauptvorteil der Hydrosulfitküpe, in der Schnelligkeit und Bequemlichkeit der Arbeit, auch ihre Schwäche zu suchen ist. Die Hydrosulfitküpe verleitet den Färber geradezu zum Schnellfärben, zur Herstellung der Nüancen in möglichst wenig Zügen, zum unverständigen Vollstopfen des Küpengefässes mit Wolle, wodurch

rasche und vorzeitige Oxydation der Flotte und somit wiederum starkes Abrussen verursacht wird (D. Wollen. 1904).

Indigofärberei auf Wolle. Nach G. Richter (Färbz. 1904, 134) wirkt die übertriebene Schnelligkeit der Hydrosulfitküpe ungünstig auf die Walk- und Reibechtigkeit der Farbe. Er färbte denselben tiefen Ton in 3 Zügen zu je 2×30 und 1×10 Minuten = 70 Minuten, und weitere Partien in 2 Zügen zu je 30 Minuten = 60 Minuten mit Indigo von Höchst. Diese gefärbten Wollen wurden gemischt. Mit natürlichem Indigo, auch auf der Hydrosulfitküpe, aber ohne Leim und Ammoniakzusatz, färbte er den gleichen Ton in 4 Zügen zu je 2×30 und 2×20 Minuten = 1 Stunde und 40 Minuten, und setzte auf den letzten Zug nur Hydrosulfit zu. Jede dieser Partien wurde allein versponnen zu einer Melange mit Weiss, ebenso in der Weberei getrennt gehalten, und schliesslich je 1 Stück versuchsweise lange mit Säure gewalkt. Es stellte sich nun heraus, dass die am kürzesten in 35 Minuten gefärbte Wolle sehr viel heller wurde, während die übrigen 2 Färbungen tadellos standen und nur die natürliche Veränderung zeigten, die eine Behandlung mit Säure hervorruft. — Dass die Quetschwalzen durch schnelle Entfernung der das Vergrünen stark hindernden Küpenflotte zum gleichmässigen Ausfall und Verminderung des Abrussens beitragen, ist bekannt. Bekannt ist auch dem Küpenfärber, dass die Wärme, insbesondere durch Dampf hervorgerufene, das Vergrünen sehr fördert, wogegen Kälte verlangsamend wirkt. Man lässt daher die Waare in Körbe oder Kästen fallen, in denen sie durch die eigene Wärme, ohne nennenswerthen Luftzutritt, schnell und ganz sicher vergrünt. Auch in diesem kleinen Griff liegt ein Vorthail, verbunden mit Zeitersparniss. — Indigo ist zwar noch für manche Färbungen unentbehrlich, es befriedigen aber auch Mischungen aus Alizarin-, Cyanin-, Anthracenblau, Alizarinblauschwarz B seit Jahren auf loser Wolle und Cheviots. — Es ist sogar für Perlblau und Modelfarben auf Garnen, die nur eine mittlere Walke oder Wäsche auszuhalten haben, als blauer Farbstoff statt des Indigos das Alizarinsaphirol SE, das bekanntlich auch in zartesten Tönen lichteht ist, mit gutem Erfolg eingeführt worden.

Reinblau auf Wolle. Nach G. Richter (Färbz. 1904, 296) ist bei Alkaliblau das Abrussen dunkler Färbungen weniger auf den Farbstoff zu schieben, sondern mehr auf nicht gut gereinigte Waare oder zu schnelles Färben. Wenn z. B. ein tiefes Reinblau auf einem Zusatz in kurzer Flotte fertig wird, sagen wir in 30 bis 40 Minuten, so wird die Färbung sicher eher abrussen, als eine solche, die durch zwei- oder dreimaliges Zusetzen in der doppelten Zeitdauer hergestellt wurde. — Victoriablau wird am besten mit Essigsäure oder nur wenig Weinsteinpräparat gefärbt und egalisiert ziemlich gut, jedoch fallen Gewebe, die aus verschiedenem Wollmaterial bestehen (z. B. aus Kamm- und Streichgarn) leicht schipprig aus. In dieser Beziehung ergibt Alkaliblau entschieden bessere Resultate. — Victoriablau eignet sich gut für leichtere Kammgarngewebe, wie Thibet, Mousselin u. a., jedoch meistens nur in

hellen Nüancen, weil die dunklen stark abrussen. In Lichtechtheit steht Victoriablau ziemlich weit hinter Alkaliblau. — Als weiteren Ersatz für etwas abgestumpfte Alkaliblau-Nüancen wurden Erioglaucin, Cyanol FF und extra in Mischung mit Säureviolett 6 BN u. s. w. öfter angewandt. Derartige Combinationen werden auf saurer Flotte wesentlich schneller und sicherer egal gefärbt als Alkaliblau oder Victoriablau. Dasselbe lässt sich auch von Brillantwollblau G extra sagen, das allein angewandt einem grünstichigen, und mit Säureviolett gemischt, einem rothstichigen Alkaliblau in der Nüance ganz oder ziemlich ganz gleichkommt.

Immedialblau und Immedialindon als Indigoersatz auf Baumwolle. H. Schmidt (Z. Farben. 1904, 339) prüfte diese Farbstoffe auf Brauchbarkeit für Buntweberei. Für 50 k Garn:

3 k Immedialblau C,
2 „ Immedialblau CR,
5 „ Schwefelnatrium,
0,5 „ Natronlauge von 40° Bé.,
2 „ Glaubersalz.

Gefärbt wurde auf gebogenen Eisenstäben, auf welchen das Garn stets gut unter der Flotte gehalten werden kann. Bedingung für eine egale Färbung ist, dass nach dem Färben recht gut abgequetscht und gleichmässig ausgewunden wird; zum Schutz der Hände sind natürlich Gummihandschuhe anzuziehen. — Das Färbebad selbst hält man nicht kochend, wie es die Fabrik vorschreibt, welche die genannten Farbstoffe herstellt, sondern man färbt nur bei 60 bis 70° unter Zusatz von nur wenig Glaubersalz, da die Oxydation des nach dem Abwinden nur lauwarmen Garnes gleichmässiger vor sich geht, als wenn das Garn kochend heiss aus dem Bade kommt. Die abgewundenen Garne werden am besten in eine mit Packtuch ausgeschlagene Kiste gelegt, um sie vor Wassertropfen zu schützen, und dann unter Luftzutritt gedämpft. Nach dem Dämpfen wird das Garn einmal kochend und einmal lauwarm gespült und dann mit 50 g Methylenblau R unter Zusatz von etwas Essigsäure und Alaun überfärbt. Da der Farbstoff sehr rasch aufzieht, ist es rathsam, das Garn in dem Essigsäure-Alaun-Bad erst dreimal umzuziehen, den Farbstoff in zwei Portionen zuzufügen, und das Bad, wenn es ausgezogen ist, auf etwa 60° zu erwärmen; die Egalität dieser Farbe ist eine vollkommen befriedigende; sie hat noch nie zu Reclamationen Anlass gegeben. — Für mittleres Blau (Immedialindon):

1,8 k Immedialindon BF conc.,
0,7 „ Immedialdirectblau B,
4 „ Schwefelnatrium,
0,5 „ Glukose,
2 „ Soda,
2 „ Glaubersalz.

Gefärbt wird ebenfalls bei 70 bis 80°, alsdann wird rasch abgequetscht, sehr egal gewunden, 1 bis 2 Stunden verhängt, gespült, mit 1,5 k Kupfervitrol und 1,5 l Essigsäure kochend $\frac{1}{4}$ Stunde behandelt,

gut abgespült und getrocknet. Das Ansatzbad wird etwas stärker angesetzt; man braucht dazu etwa das doppelte Quantum Immedialindon und $\frac{1}{3}$ mehr Immedialdirectblau. Von den Indigonüancen wurden die hellere in drei Zügen, die dunklere in fünf Zügen in der Eisenvitriol-Kalkküpe gefärbt. — Bei Anstellung der Waschproben und Belichtung (durch Auflegen auf den Rasen) wurde die Beobachtung gemacht, dass Indigo nicht nur bei der Wäsche, sondern besonders bei der Belichtung ganz erheblich mehr abgelassen hat als die Sulfifarben, die als vorzüglich gerade für Buntwebereiartikel zu bezeichnen sind.

Echtschwarz für Strickwolle. Nach W. Fischer (Färbz. 1904, 3) ist Naphtolschwarz ungeeignet. Die echten Schwarz der Farbfabriken stellen sich höher als Blauholzschwarz, doch ist anzunehmen, dass auch in diesem Punkte in nicht ferner Zeit das Blauholz dem Theerfarbstoff unterliegen wird, wie auch der Indigo. Auch heute schon ist bei mehreren künstlichen Farbstoffen die Differenz gegen Blauholz nicht sehr wesentlich und wird durch grössere Echtheit der Färbungen aufgewogen. Auch gestaltet sich bei diesen Farbstoffen das Färben einfacher und vortheilhafter als bei Chrom-Blauholzschwarz. Man färbt sauer auf und chromirt im selben Bade nach, wogegen letztgenanntes Schwarz unbedingt getrennter Bäder bedarf. Soll das Bad nach dem Nachchromiren weiter benutzt werden, so ist es nöthig, kurze Zeit nach dem Zusatz des Bichromates ev. das gleiche Gewicht Milchsäure oder entsprechend Lactolin oder Lignorosin zuzufügen; man erhält ein chromatfreies Bad, in dem sofort weiter gearbeitet werden kann. — Man kann mit Anthracenchromschwarz Schwarztöne erzielen, die dem Blauholzschwarz bezüglich Schönheit des Tones recht nahe kommen, auch gute Abendfarbe haben, sonst aber diesem Schwarz an Echtheit in jeder Beziehung überlegen sind.

Das Färbeverhalten der drei isomeren Oxyazobenzole prüfte B. Prager (Z. Farben. 1904, 177). Die Hydroxylierung des Azobenzols in m-Stellung bewirkt eine viel geringere Nüance-Änderung und Farb-Verstärkung als diejenige in o- und p-Stellung. Dennoch verhält sich das m-Oxyazobenzol der Wollfaser gegenüber durchaus als Farbstoff. Ganz wie bei p-Oxyazobenzol wird die Farbstoffaufnahme durch Zusatz von Schwefelsäure zum Bade günstig, durch Zusatz von Alkali ungünstig beeinflusst.

Alizarin-Astrol empfiehlt G. Richter (Färbz. 1904, 153). Im Ton ist es grünstichiger als Saphirol und in 1proc. Ausfärbung kommt es einem klaren Pfaublau mit grünlichem Stich gleich, welcher in dunklen Ausfärbungen noch mehr hervortritt. — Baumwolleffekte in Wollwaaren lässt Astrol vollständig ungefärbt, dagegen wird Wolle und Seide (Wollstoff mit Seideneffect) auf saurer Flotte gleichmässig gefärbt. Die Alkali- und Waschechtheit des Productes ist sehr gut, und in Walk-echtheit genügt es den mittleren Ansprüchen, wie sie auf Kammgarnstoffen, Flanellen, Decken u. s. w. verlangt werden. Mitverwebte weisse Wolle und Baumwolle wird bei sachgemässer Arbeitsweise in der Walke nicht angefärbt.

Das Färben von Kammzug bespricht ausführlich W. Zänker (Färbz. 1904, 327), — M. Steinert (das. S. 266) echte Farben auf Kamm- und Streichgarn.

Ameisensäure beim Färben mit sauren Farbstoffen empfehlen Green und Steven (J. Dyers 1904, 4). Mit Ameisensäure versetzte Bäder von Säureschwarz wurden viel besser erschöpft als solche, die mit äquivalenten Mengen Essigsäure versetzt waren. Die Ameisensäure erzeugte tiefere Farbentöne als die Essigsäure.

Ameisensäure in Färberei und Druckerei empfiehlt S. Kapff (Färbz. 1904, 357), besonders als Ersatz der Schwefelsäure. Die wichtigste Rolle wird die Ameisensäure als Reductionsmittel beim Beizen der Wolle mit Bichromat spielen. Eine Reihe von Beizungen mit verschiedenen Mengen Chromkali (saures chromsaures Kali) und Ameisensäure zeigten, dass die Ameisensäure das sämtliche verfügbare Chrom auf die Wolle zu treiben vermag. Beim Beizen der Wolle mit Chromkali und Ameisensäure kann das Spülen nach dem Beizen sehr kurz sein, bez. bei loser Wolle ganz unterbleiben, da ja kein unfixirtes Chrom mehr in der Flotte oder auf der Faser sich befindet, und die Ameisensäure während des Beizprocesses zu Kohlensäure oxydirt wird, die sich mit den Dämpfen verflüchtet. Die Kosten der Beize sind sehr gering, denn man braucht auf 1 Th. Chromkali nur 1 Th. Ameisensäure und eine Beize aus $1\frac{1}{2}$ bis höchstens 2 Proc. Chromkali und $1\frac{1}{2}$ Proc. bis 2 Proc. Ameisensäure genügt für die tiefsten Färbungen, wozu man bei Verwendung von Weinstein 4 Proc. Chromkali nehmen muss. Die Klarheit, Licht- und Walkechtheit der Färbungen sind den Weinstein-Färbungen mindestens gleich, bei Anwendung nicht ganz reinen Weinsteines aber überlegen. Wie zum Vorbeizen, so kann die Ameisensäure natürlich auch bei nachchromirten Färbungen zur Erschöpfung des Nachchromirungsbades und völligen Reduction der in ihm noch enthaltenen Chromsäure verwendet werden, so dass ähnlich wie dies mittels Milchsäure erreicht wird, das Nachchromirungsbad gleich weiter als Färbebad benutzt werden kann. — In der Baumwollfärberei, die sich ja fast durchweg ohne Säure vollzieht, ist die Ameisensäure ohne Bedeutung, wohl aber kann sie zur Hervorbringung des krachenden Griffes bei mercerisirter Baumwolle dienen, denn Essigsäure wirkt zu schwach, Schwefelsäure ist zu gefährlich und Citronen- oder Weinsäure zu theuer. Aus demselben Grunde findet in der Seidenfärberei die Ameisensäure als starke und doch unschädliche Säure vortheilhafte Verwendung.

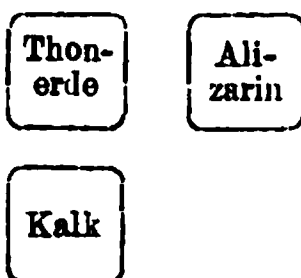
Beizfärbungen. Nach R. Möhlau und F. Steimming (Z. Farben. 1904, 273) ist bei der Herstellung einer Beizfärbung auf Baumwolle der Ersatz des Kalkes durch die anderen Oxyde der Kalkgruppe zwar zulässig, dieser Ersatz übt aber auf die Farbtiefe und Echtheit der entstehenden Färbungen einen wesentlichen Einfluss aus. Zum Zustandekommen einer Wollfärbung mittels eines Beizenfarbstoffes ist die Gegenwart einer Doppelbeize (eines Sesquioxydes und eines Protoxydes) nothwendig. — Es wurde Baumwolle in Strangform durch Einlegen in

verdünnte Salzsäure vom Kalk befreit und mit basisch schwefelsaurer Thonerde, bez. holzessigsaurem Eisen und alkalischer Chrombeize in üblicher Weise gebeizt. Zur jedesmaligen Ausfärbung wurden 10 g Baumwollstrang und 10 Proc. Farbpaste des 20proc. reinen Handelsalizarins angewendet. Die Protoxyde wurden in Form ihrer essigsauren Salze und zwar immer 5 Proc. vom Gewicht der Baumwolle zum Farbbade zugesetzt. — Die Ausfärbungen ergaben: 1. Bezüglich der Intensität der Färbung kommen in erster Linie die Thonerde-Kalklacke, in zweiter die Thonerde-Strontianlacke, in dritter die Thonerde-Magnesia- und Thonerde-Barytlacke. — 2. Bezüglich der Echtheit zeigen die Thonerde-Kalklacke gegenüber siedendem Wasser und kochender Seifenlösung die grösste Widerstandsfähigkeit. Etwas weniger beständig sind Thonerde-Strontianlacke. Die Thonerde-Baryt- und Thonerde-Magnesialacke sind als durchaus unbeständig zu bezeichnen. — Bemerkenswerth ist die langsamere und erst bei der Siedetemperatur des Bades sich vollziehende Bildung des Thonerde-Strontianlackes gegenüber dem bei weitem leichteren Zustandekommen des Thonerde-Kalklackes. — Es ergibt sich also als Regel, dass die Farbinsensität und Echtheit der mit den Elementen der Kalkgruppe hervorgerufenen Thonerdedoppellacke auf Baumwolle mit steigendem Moleculargewicht der Protoxyde, CaO , SrO , BaO abnimmt. — Magnesia nimmt auch hier eine Sonderstellung insofern ein, als die mit ihr gebildeten Farblacke zwar in der Farbtiefe denen mit Kalk fast gleichkommen, hinsichtlich ihrer Echtheit aber mit den Thonerde-Barytlacken annähernd auf gleicher Stufe stehen. Es zeigt sich demnach, dass der Ersatz des Kalkes durch andere Protoxyde nicht ohne Aenderung der Farbe vorgenommen werden kann. — Bei den Ausfärbungen von Alizarin auf eisengebeizter Baumwolle zeigte sich, dass nur der Kalk in Verbindung mit dem Beizoxyd eine violette Färbung erzeugt. Die in Gegenwart der Acetate von Sr , Ba und Mg hervorgerufenen Alizarinfärbungen lieferten denselben rothbraunen Ton wie eine unter denselben Umständen aber in Abwesenheit eines Protoxydes ausgeführte Färbung. Umgekehrt ergaben sämmtliche in Gegenwart von Kalk oder Strontian, Baryt oder Magnesia auf chromgebeizter Baumwolle erzeugten Färbungen ein kräftiges Braunroth, während die einfache Chromfärbung einen lichterem Ton zeigte. — Für Färbeversuche auf völlig kalkfreier Wolle wurde wollenes Gewebe durch kalte verdünnte Salzsäure gereinigt. Darauf wurde dasselbe in heissem destillirtem Wasser kräftig gespült, schliesslich unter Zusatz von verdünntem Ammoniak. Darauf wurde die Wolle in destillirtem Wasser nach bekannten Methoden theils mit Thonerde, theils mit Eisen, theils mit Chrom unter Ausschluss von Kalk gebeizt. Bei der Chrombeizung fiel es auf, dass die Wolle einen gelberen Ton zeigte als eine im kalkhaltigen Wasser angesottene Wolle. Die Ausfärbungen wurden mit 2 Proc. 20proc. reinem Handelsalizarin einerseits in reinem destillirtem Wasser, andererseits unter Zusatz von 5 Proc. essigsaurem Kalk bez. Strontian, Baryt und essigsaurer Magnesia vorgenommen. Die Ausfärbung auf Thonerdebeize in destillirtem Wasser ist rein gelb und

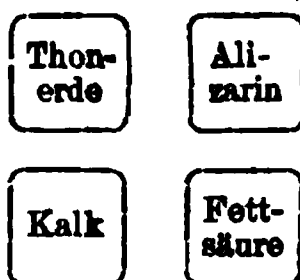
nur als mechanische Anfärbung der Wolle zu betrachten. Ein brauchbarer Lack auf Thonerde wird nur bei Gegenwart von Kalk erzeugt, denn Strontium bewirkt die Bildung eines ungleichmässigen gelbrothen, Baryum die eines intensiven röthlichgelben Lackes. Den bei Gegenwart von essigsaurer Magnesia erzeugten Farbton kann man zwischen die mit Strontium bez. Baryum erhaltenen Farbtöne einreihen. Die Ausfärbungen auf eisengebeizter Wolle zeigten, dass die Anwesenheit eines Protoxydes nothwendig ist, und zwar ist es hier nicht der Kalk, sondern Magnesia, welche in Verbindung mit dem Beizoxyd ein kräftiges und gleichmässiges Violett zu Stande kommen lässt, während Kalk die Violettbildung zwar entschieden begünstigt, aber die Lackbildung trotz mehrfacher Versuche nur unegal eintritt. Baryum erzeugt einen bräunlichen Ton, während Strontium denselben, nur mit einem Stich ins Violette hervorruft. Das ohne Zusatz eines Protoxydes ausgefärbte Stück zeigt ein dunkles Ledergelb, welches durch Seifen einen röthlichen Schein erhält. Die Ausfärbungen auf chromirter Wolle zeigen die weitgehendsten Unterschiede zwischen den in Abwesenheit eines Protoxydes und den bei Gegenwart eines solchen bewirkten Färbungen einerseits, als auch zwischen den Färbungen der einzelnen Chromdoppelbeizen andererseits. Der einfache Chromalizarinlack ist bräunlich-ziegelroth gefärbt, Chrom-Kalkalizarin ist dunkelbraunroth, der Chrom-Baryumdoppellack von derselben Färbung aber bedeutend heller, während die Chrom-Strontium- und Chrom-Magnesiumdoppellacke gleichwerthig in der Mitte stehen. Immerhin unterscheidet sich die Chrombeize wesentlich von der Eisen- und Thonerdebeize insofern, als auf ihr auch ohne Protoxyd ein wirklicher Lack zu Stande kommt, der ohne Zweifel sogar die Lacke der Doppelbeizen an Schönheit übertrifft. Die Versuche haben demnach gezeigt, dass der Ersatz des Kalkes bei den Ausfärbungen von thonerdegebeizter Wolle und Baumwolle, eisengebeizter Wolle und Baumwolle und chromgebeizter Wolle mit Alizarin durch die anderen Oxyde der Kalkgruppe nicht ohne Weiteres zulässig ist, vielmehr die Farbtiefe und Echtheit der Doppellacke im Sinne des periodischen Systems abnimmt mit steigendem Moleculargewicht der Protoxyde, wobei man dem Magnesiumoxyd eine Sonderstellung einräumen muss. — Aus dem Umstande, dass sich die Färbungen des Flavopurpurins und des Nitroalizarins auf den verschiedenen Thonerdedoppelbeizen denjenigen des Alizarins entsprechend verhalten, dass ferner auch anders gebaute Beizenfarbstoffe wie Alizarin gelb = Trioxybenzophenon und Alizarin gelb GG = m-Nitroanilin-azo-salicylsäure nur bei Gegenwart von Kalk auf Thonerde ziehen, kann man berechtigterweise schliessen, dass obige Regel eine für sämtliche Beizenfarbstoffe allgemein gültige ist.

Türkischrothfärberei in den Färbereien von Schlieper & Baum wird besprochen (Färbz. 1904, 15). Man färbt das gebeizte Gewebe in kochenden Bädern, die im Liter 1,5 bis 2 g Alizarin 10 proc. und eine äquivalente Menge Kalk enthalten. Wenn das Volumen der Flotte so gross ist, dass das gebeizte Gewebe dem Färbebad noch nicht den hundertsten Theil betragende Menge des Farbstoffes entziehen kann, so

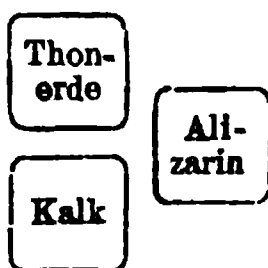
genügt bei frischen Färbebädern ein Eintauchen von $2\frac{1}{2}$ bis 3 Minuten, um eine tiefe Färbung zu erhalten. Falls die Gewebe stets in der gleichen Weise vorgebeizt sind, hängt die erzielte Nüance von der Zeit des Eingehens in das Färbebad ab. Spült man die so erhaltene Färbung in kaltem Wasser und trocknet, so erhält man eine sehr trübe und braungelbe Färbung. — Das unansehnliche Roth, welches man so erhält, lässt sich in eine lebhafte und brillante Nüance umwandeln, wenn man es mit einer Fettbeize behandelt und dämpft, während die nach dem gewöhnlichen Verfahren in der Hitze erhaltene Rothfärbung, die bereits im Färbebad eine hinreichend lebhafte Nüance besitzt, einen derartigen Nüancenwechsel bei der vorstehenden Nachbehandlung mit Fett-Beizen nicht zeigt und sich auch von den Eigenschaften der erwähnten Färbung dadurch unterscheidet, dass sie beispielsweise nicht seifenecht ist. — Dämpft man weiterhin die unansehnliche rothe Nüance oder kocht sie 10 bis 15 Minuten mit destillirtem Wasser, so verliert sie ihren gelblich-braunen Ton und wird tiefroth, etwa so, wie man sie bei Verwendung der üblichen Beize erhält. Indessen hat diese Färbung nunmehr die Eigenschaft verloren, sich noch mit Fettsäuren zu vereinigen und dabei ein brillantes Roth zu liefern, und selbst wenn man die so erhaltene Färbung nochmals mit einer Fettbeize behandelt und dämpft, bleibt sie unverändert, falls das Maximum der Umwandlung bereits durch die erwähnte Dämpfung erzielt war. — Diese Thatsachen zwingen dazu, dem Roth, welches noch die Fähigkeit hat, sich mit Fettsäuren zu vereinigen, eine andere moleculare Zusammensetzung zuzuschreiben, als derjenigen Färbung, welche diese Eigenschaft nicht mehr zeigt. — Bei der Herstellung von Alizarinfärbungen, unter Verwendung von Aluminiumbeize und Kalk, bilden sich zwei verschiedene Modificationen einer Verbindung. Man erhält sie nach Belieben, wenn man die Bedingungen des Färbeporganges ändert. Aber während die eine Modification leicht in die andere übergeführt werden kann, und zwar durch eine einfache Behandlung mit kochendem Wasser oder Dampf, ist es nicht möglich, die Rückverwandlung zu bewirken. Diesen Erscheinungen kann man nach A. Schlieper etwa folgende graphische Anschauung zu Grunde legen. Das Roth, welches man entweder durch kurzes Färben in der Hitze oder aber durch länger dauernde Einwirkung in der Kälte erhält, soll durch folgendes Formelbild dargestellt werden:



d. h. durch eine nicht gesättigte Verbindung, in der sich die 3 Mol. der Thonerde, des Alizarins und des Kalks nicht im Gleichgewicht befinden und wo die vierte Stelle durch ein Molecül Fettsäure ersetzt sein kann, um folgende Verbindung zu liefern:







Wenn die nichtgesättigte Verbindung mit Wasserdampf oder kochendem Wasser behandelt wird, wie dies bei der Färbung in der Praxis geschieht, so versuchen die Molecüle sich gegenseitig zueinander ins Gleichgewicht zu setzen. Das Alizarin-Molecül verlässt seinen Platz und ordnet sich symmetrisch zu den Molecülen der Thonerde und des Kalkes an, so dass kein Raum für die Bindung der Fettsäure mehr übrig bleibt:



Die nicht symmetrische Form, bei welcher Thonerde, Alizarin und Kalk zueinander in Bindung stehen, ist die einzige, welche noch 1 Mol. Fettsäure aufnehmen und hierdurch beständige und lebhaftere Nüancen liefern kann. Je mehr sich von der Verbindung OO beim Färben der Verbindung OO beimischt, desto trüber und unansehnlicher werden die Nüancen sein. — Vielfache Versuche haben zur Aufstellung bestimmter Arbeitsbedingungen geführt, die mit absoluter Sicherheit ein Türkischroth erzielen lassen, das allen Anforderungen hinsichtlich der Schönheit genügt und nicht abfärbt. Diese Bedingungen sind die folgenden:

a) Vor Allem muss man bestrebt sein, auf dem Gewebe die nicht gesättigte Verbindung der Constitution OO zu erzeugen, weil sie allein durch Fixiren mit einer Fettsäure in ein schönes Türkischroth übergeht. Man erreicht dies dadurch, dass man entweder bei einer möglichst tiefen Temperatur anfärbt und zwar in einem kalkhaltigen Alizarinbade und unter Verwendung einer sorgfältig gereinigten Thonerdebeize (die man aus Aluminiumacetat oder einem Alkalialuminat erhält), oder indem man im Gegensatz zu den vorstehenden Versuchs-Anordnungen während einer sehr kurzen Zeit (höchstens 3 bis 4 Minuten) in demselben Bade bei einer Temperatur von 80 bis 90° anfärbt, ohne jedoch höher zu erwärmen, wobei man Sorge trägt, dass das Bad eine genügende Menge Alizarin und Kalk enthält, um den Gehalt an diesen beiden Verbindungen constant zu erhalten. Im Uebrigen muss das Gewebe, wenn es aus dem Färbebad kommt, sofort abgekühlt werden und darf nicht längere Zeit in einem erwärmten Zustand bleiben. — b) Man muss sorgfältig darauf achten, dass stets eine genügende Menge Kalk in dem Bade vorhanden ist, um die aus Thonerde, Alizarin und Kalk bestehende Verbindung bilden zu können. Sowohl der Kalk, der in der Beize auf dem Gewebe fixirt ist, als auch derjenige, welcher im Bade gelöst ist, tragen gleich-

zeitig zur Erzielung des gewünschten Resultates bei. — Eine Beize, die arm an Kalk ist, entzieht dem Färbebad diesen Körper sehr energisch und würde es bald erschöpfen, wenn man nicht die Vorsicht gebrauchte, ständig im Verhältniss zum Verbrauch neuen Kalk hinzufügen. c) Ferner muss man stets zur Vertiefung des Farbentones eine möglichst geeignete Fettbeize anwenden, d. h. eine Beize, die stets gleichmässige und sichere Resultate liefert. Fast alle Alkalisalze der fetten Säuren sind hierzu verwendbar, aber die damit erzielten Türkischroth-Nüancen ändern sich etwas, je nach dem Charakter der verwendeten Fettsäure. Die nicht symmetrische und ungesättigte Verbindung zwischen Alizarin und Thonerde besitzt eine derart grosse Neigung, sich mit Fettsäuren zu verbinden, dass eine einfache Imprägnirung mit gewöhnlicher neutraler Olivenöl-Seife genügt, um durch ein nachfolgendes Dämpfen eine dem Türkischroth ähnliche Nüance zu erzeugen (d. h. eine oberflächliche Bildung von Türkischroth), wobei im Bade eine äquimoleculare Menge Alkali frei wird. — Bessere Erfolge erzielt man dadurch, dass man einer neutralen Seifenlösung eine dem halben Alkaligehalt der Seife entsprechende Menge Fettsäure zusetzt und die gefärbten Gewebe mit dieser emulsions-ähnlichen Flüssigkeit behandelt. Am sichersten ist es, wenn man das bereits gefärbte und noch feuchte oder höchstens lufttrockene Gewebe mit der Fettbeize behandelt. Man kann das Gewebe hierauf ohne jede Befürchtung über den Trockencylinder laufen lassen, weil es ausgeschlossen ist, dass sich nach der Behandlung mit Fettsäure eine Spur der symmetrischen Verbindung  bilden kann, während eine derartige Bildung immer in höherem oder geringerem Maasse eintreten würde, wenn die Stücke nach dem Verlassen des Färbebades zuerst in der Weise getrocknet würden, dass man sie über mit Wasserdampf geheizte Trockencylinder laufen lässt. — Wenn der Farbstoff richtig auf die Beize gezogen ist, ist es zur Vollendung der Färbung bez. Verbindung mit der Fettsäure nicht nothwendig, ihn mit der Fettbeize zu foulardiren und zu dämpfen, sondern es genügt, das Gewebe in eine milchige, sehr verdünnte Lösung der Fettbeize hineinzubringen, es dort $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde bei einer Temperatur von 60 bis 65° zu belassen und dann langsam bis zum Kochen zu erwärmen und die Temperatur etwa $\frac{1}{4}$ Stunde lang auf dieser Höhe zu erhalten. — Man kann annehmen, dass die Gegenwart der Fettsäure in der geeigneten Form während des Färbeprocesses die Bildung der gesättigten Verbindung  durch Aufnahme des Fettsäurerestes bewirkt, bevor die Verbindung  Zeit hat, in die folgende  überzugehen. Für diese Art der Färbung hat sich das reine und vollkommen lösliche Sulfoleat als das geeignetste Mittel zur Einführung des Fettsäurerestes erwiesen, weil sein Zerfall nur langsam und proportional der Erhöhung der Temperatur fortschreitet, während die in Form von Emulsionen oder als saure Seifen hinzugefügten Fettsäuren einer grösseren Vorsicht bedürfen, wenn man das Beschmutzen der Stücke durch die Kalkseifen vermeiden will. — Wenn das vorgebeizte und gummirte Gewebe leicht

mit der Emulsion einer Fettsäure imprägnirt und dann gewaschen wird, so bleibt dabei eine genügende Menge der Fettsäure zurück, um bei der späteren Färbung die Bildung der unerwünschten Verbindung ∞ zu verhindern. Diese Beobachtung gestattete alle Schwierigkeiten der Alizarin-Türkischrothfärberei zu beseitigen.

Anilinschwarz auf Wolle. Prioritätsstreit zwischen Skavinski (Färbz. 1904, 61) und F. V. Kallab (das. S. 106).

Anilinschwarz auf Wolle bespricht ausführlich F. V. Kallab (Färbz. 1904, 5). Darnach gibt es zwei Wege, um Anilinschwarz auf Wolle herzustellen: 1. Man oxydirt die Wolle vorher durch mässiges Chloren bei Säureüberschuss oder wo es sich um Erhaltung von Weiss handelt, durch noch schwächeres Chloren und Nachbehandlung mit einem chlorfreien, bleichend wirkenden Oxydationsmittel und verwendet dann ein Blutlaugensalz: Dampfschwarz. Dieses Verfahren liefert ganz brauchbare Resultate im Druck auf Wolle und damit gemischten Geweben. Die Anwendbarkeit als Unischwarz auf gemischte Gewebe ist vorhanden, die Concurrentfähigkeit mit den üblichen Verfahren aber fraglich. — Für lose Wolle, ferner auch Garne und Gewebe in Reinwolle als Unischwarz ist das Verfahren aussichtslos, was besonders für Streichwolle gilt. — 2. Man gibt der Wolle eine Vorbehandlung mit Schwefelsäure (u. U. unter gleichzeitiger Voroxydation) und oxydirt die Wolle während des Schwarzprocesses selbst. Die Ausführungsform besteht der Hauptsache nach in einem Hängeschwarz. Das Verfahren ist nur für Unischwarz geeignet und eignet sich vornehmlich für Kammzug und Halbwolle. — Im Allgemeinen ist jedoch anzunehmen, dass das Anilinschwarz auf Wolle niemals jene hervorragende Bedeutung erlangen wird, wie auf Baumwolle, weil der Wolldruck einen nur geringen Bruchtheil der gesamten Druckereiindustrie bildet und der Schwarzdruck im Besonderen von der Morderichtung abhängig ist. Andererseits hat das unter 2. genannte Oxydationsschwarz (ausser dem alten Blauholzschwarz) mit einer grossen Anzahl von Wollfarbstoffen, welche beim Nachchromiren in nur einem Bade ein schönes und vollständig walkechtes Schwarz liefern, zu concurriren, so dass sich seine Anwendung nur auf einzelne Gebiete beschränken dürfte.

Wollechtfärberei. C. H. (Oesterr. Woll. 1904, 182) stellt die neueren Verfahren von 1903 zusammen. — Die Kochechtheit der heute im Handel befindlichen Schwefelfarben prüfte F. Erban (das. S. 304).

Färben der Wollseide. Um mit geeigneten sauren Wollfarbstoffen wollseidenes Gewebe gleichmässig zu färben, ist nach G. Richter (Färbz. 1904, 377) eine sachgemässe Regelung der Flottentemperatur erforderlich. Das Gewebe wird meistens auf langer Flotte unter Zusatz von 10 bis 15 Proc. Weinsteinpräparat gefärbt. Durch Kochen oder auch schon bei 80 bis 90° ziehen manche Farbstoffe mehr auf die Wolle, so dass die Seide heller ausfällt. Bei niedrigerer Temperatur tritt das Gegen-

theil ein, also die Seide fällt dunkler und die Wolle heller aus. Letztere Ungleichmässigkeit kann leicht durch Erhitzung des Bades corrigirt werden, jedoch ist zu beobachten, dass nicht zu viel von der Seide abkocht und auf die Wolle zieht. Wenn die Wolle dunkler ausgefallen ist als die Seide, so muss bei sinkender Temperatur behandelt und Farbstoff nachgesetzt werden, der hauptsächlich nur auf die Seide zieht. Schon aus diesem Grunde ist es gut, wenn bei Beginn des Färbens nur ein Theil des nöthigen Farbstoffes zugesetzt wird und der übrige später, um eventuell entstehende Nüancenunterschiede der beiden Fasern ausgleichen zu können.

Zweifarben auf Halbseide. Nach A. Sander (Färbz. 1904, 197) wird die Baumwolle mit Schwefelfarbstoffen angefärbt, dann die Seide mit sauren Farbstoffen nachgedeckt.

Echtfärben der Seide. Nach E. Harter (Färbz. 1904, 378) wird Alizarin viel durch Primulin ersetzt. Mit Rosanthren O kann man die lebhaftesten Orangetöne herstellen, wie man solche vermittelt Brillant-Orange, Tropäolin u. a. färbt, nur mit dem Unterschiede, dass sämtliche Rosanthren-Färbungen echt sind. Die übrigen Rosanthren-Marken liefern brillante Scharlachtöne, die in Reinheit dem Diaminscharlach B, sowie den bekannten Doppel-Brillant-Scharlachmarken ebenbürtig sind. Die Marke Rosanthren-Bordeaux gibt ein schönes bläustichiges Weinroth, und man kann diese Marke zu Nüancirungszwecken gut verwenden. Für echte gelbe Töne verwandte man früher hauptsächlich Wauextract, den man in hellen Tönen sehr gut durch Chrysophenin G ersetzen kann. Olive- und Reseda-Töne stellt man durch Mischung von Diamingrün G, Eboligrün und anderen substantiven Farbstoffen, und Chrysophenin G oder Primulin her. Recht satte gelbe Olive-Töne kann man diazotiren und entwickeln, oder nach dem Ausfärben direct wieder mit Nitrazol C behandeln. — Nur für die Schwarzfärberei der Seide ist bisher verhältnissmässig wenig gesorgt worden und trotz der unzähligen Farbstoffe, welche für die Schwarzfärberei angepriesen werden, ist auch kein einziger darunter, der dem Blauholz-Schwarz auf Seide ernstlich Concurrenz machen dürfte. Für bestimmte Eigenschaften des Schwarz muss man allerdings zu Alizarin- oder substantiven Schwarz-Marken greifen, und zwar für säureechte Schwarz, aber die weitaus grösste Menge der Seide wird heute noch mit Blauholzschwarz gefärbt, dessen schöne volle und blaue Uebersicht durch kein anderes Mittel erreicht werden kann.

Die auf der Faser entwickelten Azofarben bespricht übersichtlich H. Schmid (Chemzg. 1904, 13).

Das erhöhte Ausfärben der mercerisirten Baumwolle untersuchten W. Schaposchnikoff und W. Minajeff (Z. Farben. 1904, 163); die Arbeit ist noch nicht beendet.

Einwirkung von Kupfersulfat auf die mit directen Azofarbstoffen erzielten Färbungen. E. J. Müller (Bull. Rouen 1904, 100) findet, dass 1. die Behandlung in einem verhältnissmässig verdünnten Bade stattfindet, 2. die Wirkung besser in der Wärme,

als in der Kälte eintritt, 3. die Nüancen mehr oder weniger ihren Ton ändern, 4. die Beständigkeit gegen Lichtwirkung verändert wird, 5. die Farbstoffe vielfach unlöslicher werden, wodurch die Waschechtheit erhöht wird, 6. ein energisches Waschen mit Alkalien die ursprüngliche Nüance und Echtheit wieder herstellt. Unter diesen Umständen ist die Annahme berechtigt, dass bei dieser Behandlung eine doppelte Umsetzung zwischen dem Natriumsalz der Farbstoffsulfosäuren und dem Kupfersulfat stattfindet. Es bildet sich einerseits das Kupfersalz der Farbstoffsulfosäuren und andererseits Natriumsulfat. Die Aenderungen der Farbe durch Nachbehandlung mit Kupfersalzen sind folgende: Benzopurpurin 10 B von bläulichrother Nüance wird violett, lila und bleibt violett nach einem schwachen Waschen mit Seife und Soda. — Benzopurpurin 4 B von rother Nüance wird etwas gebräunt und getrübt, ohne dass die Waschechtheit deutlich erhöht wird. Congoroth von rother Nüance wird bräunlicher und blasser. Diaminechthroth wird catechubraun. Azoblau wird ein trübes Korinthbraun. Diaminreinblau FF wird grünlicher. Diaminblau RW wird grünlicher. Diaminbrillantblau G wird violetter, d. h. etwas röthlicher. Diamineralblau R wird dunkler und grüner. Benzochromschwarzblau wird grüner und trüber. Benzoschwarzblau R wird korinthfarbig. Benzograu S wird röthlichbraun. Diamingrau G wird violetter und frischer, der grünliche Ton wird silbergrau. Diamingrün B wird chocoladenbraun. Columbiaschwarz B wird schwärzlichviolett. Benzoschwarz S extra wird trübes Violettbraun. Diamineral schwarz B wird dunkler und grüner. — Um die Einwirkung von Kupfersulfat genauer festzustellen, wurden die Kupfersalze mehrerer Farbstoffe dargestellt. Dann wurde das Kupfersalz auf Baumwolle aufgefärbt und ferner das Kupfersalz zersetzt, wobei das Natriumsalz regenerirt wurde, welches Baumwolle wieder wie das ursprüngliche Salz färbte. Aus diesen Versuchen geht hervor, dass 1. das Kupfersalz eines Farbstoffs Baumwolle in derselben Nüance anfärbt, wie sie durch Nachbehandlung auf der Faser mit Kupfersulfat erhalten wird; 2. das aus dem Kupfersalz in Substanz regenerirte Natriumsalz Baumwolle in derselben Nüance anfärbt, wie das ursprüngliche Natriumsalz, was beweist, dass thatsächlich eine Bildung des Kupfersalzes stattfindet, wenn man, sei es die sulfosauren directen Farbstoffe in Substanz, sei es ihre Färbungen auf Baumwolle, mit Kupfersulfat behandelt. (Vgl. Z. Farben. 1904, 300.)

Herstellung von Druckwalzen durch Photographie. E. Mertens (Z. Farben. 1904, 83) vertheidigt sein Verfahren gegen Lampl (das. S. 62). — Nach Buntrock (das. S. 277) erfolgt hierbei die gleichmässige photographische Aufnahme auch plastischer Objecte durch eine ein- oder zweiseitige Beleuchtung, bei der die Leuchtkörper dicht über das Object geführt werden und das Bild allmählich durch einen regulirbaren, beweglichen Schlitz, der in einer ebenfalls beweglichen Wand eingeschaltet ist, zur Aufnahme gelangt. Die Schlitzbreite wechselt im Laufe der Aufnahme, je nach der erforderlichen Lichtintensität. Das auf der Collodiumplatte befindliche Bild wird als

Folie abgehoben und auf eine mit Chromatgelatine sensibilisirte Kupfer- oder Bronzewalze gelegt. Das Copiren erfolgt in der Weise, dass eine Verbreiterung der Linien und Flächen nicht stattfindet, indem diejenigen Lichtstrahlen, welche nicht senkrecht auf die Oberfläche fallen, durch einen Aufsatz aufgefangen werden. Die Folie schliesst sich durch eine besondere Behandlungsweise so fest an die Walze an, dass Luftblasen, Staub u. dgl., welche die Schärfe der Copie beeinträchtigen würden, vermieden werden. Nach dem Copiren erfolgt in der üblichen Weise das Aetzen. — Der Druck ist schön.

Die Herstellung von Druckwalzen nach Mertens bespricht G ü r t l e r (Z. Farben. 1904, 120). Man kann drei Arbeitsperioden unterscheiden: 1. die photographische Aufnahme des Musters und seine Uebertragung auf eine Collodiumplatte (Film); 2. die Uebertragung des Musters vom Film auf die Druckwalze; 3. das Aetzen der mit dem Muster versehenen Druckwalze. — Das Verfahren bewährt sich.

Die Herstellung von Kattundruckwalzen auf photographischem Wege. J. Wolkoff (Z. Farben. 1904, 139) bespricht die Verfahren von Rolfs und Mertens genauer und die Anwendung auf den Dreifarbendruck.

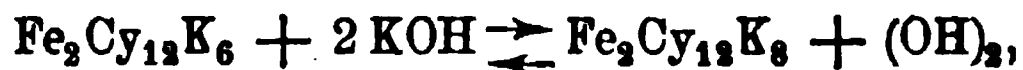
Reproductions- und Dreifarbenphotographie im Kattundruck. Nach M. J. Witwizki (Z. Farben. 1904, 237) kann die Zeichnung nach folgenden Methoden ausgeführt werden: 1. Man zeichnet mit undurchsichtiger schwarzer Farbe mittels Feder oder Pinsel auf Glas oder durchsichtiger Tafel und erhält auf diese Weise ohne Photographie ein Diapositiv, welches copirt und auf die Walze übertragen wird. Auf der Walze erhält man auf diese Weise Punkte und Linien in derselben Grösse, wie die Zeichnung, und es bleibt nur übrig, sie zu ätzen u. s. w. 2. Man führt die Zeichnung wie im Beispiel 1, jedoch nicht auf durchsichtiger Unterlage, sondern auf weissem Papier aus und photographirt dieselbe. Der Vortheil liegt hier darin, dass man die Zeichnung vergrössert ausführen kann, wodurch die Fehler verkleinert werden. — 3. Man wendet das sog. A n g e r e r ' s c h e Papier an, welches mit einer Schicht Kreide bedeckt ist und durch schwarze Linien geriffelt wurde. Man zeichnet darauf mit schwarzer Kreide, schabt die weissen Stellen mittels eines Messers aus und erhält so halbtönige oder eintönige Zeichnungen mit Korn. 4. Man wendet das autotypische Verfahren an. 5. Alle genannten Methoden eignen sich mehr für halbtönige Zeichnungen, während für eintönige und solche, wo sogenannte Conturen (manchmal doppelt und dreifach) erforderlich sind, mit Vortheil sogenanntes Strichpapier Verwendung findet. Man zeichnet auf solchem Papier die abgrenzenden Conturen und Linien mit weissen und schwarzen Linien, während die dem Weiss entsprechenden Stellen mit schwarzer Farbe überdeckt werden. Alsdann photographirt man, überträgt auf so viel Walzen, als man Farben hat, und ätzt, nachdem man die der betreffenden Farbe nicht entsprechenden Flächen überdeckt hat. 6. Man zeichnet lediglich die eine Farbe von der anderen abgrenzenden Conturen, photo-

graphirt, überträgt auf die Walze und ätzt. Alsdann bedeckt man die Walze mit Strich, überdeckt mit Lack die nicht zu ätzenden Partien, was durch die Conturen angezeigt wird, und ätzt dann den Strich. — Der Dreifarbendruck kann niemals eine naturgetreue Wiedergabe liefern aus folgenden Gründen: 1. Die Farben der Naturgegenstände lassen sich nicht vermittlels von nur drei Grundfarben wiedergeben; 2. man vermag mittels drei Farbpigmente nicht nur im Druck, sondern auch in der Malerei keine treue Wiedergabe zu erzielen; 3. die Zerlegung auf Grundfarben ist noch eine ungelöste Frage, weil sie nur nach dem optischen Verhalten erfolgt; 4. die Resultate der optischen Zusammenlegung der Farben sind mit denen der Vermischung der Farbpigmente nicht identisch. — Im Kattundruck beabsichtigt man indess weniger eine Reproduction von Naturgegenständen, als eine mannigfaltige und schöne Combination von Farben. Ausserdem kann man die Wahl der Farbpigmente bei Herstellung von farbigen Zeichnungen so treffen, dass sie sich möglichst günstig photographisch reproduciren lassen.

Die Indigoreservagemethoden bespricht G. Tagliani (Z. Farben. 1904, 443) in geschichtlicher Entwicklung. In vielen Kattundruckereien wird der Reservedruck nicht mehr ausgeführt.

Aetzen von Indigoblau mittels Chromat und Kaliumoxalat. Nach Prud'homme (Rev. color. 1904, 97) kann man den Oxalsäurezusatz zum Säurebad weglassen, wenn man der Druckfarbe Kaliumoxalat zusetzt. — Nach A. Bulard (das. S. 257) lässt sich das neutrale Kaliumoxalat mit Vorthail durch Natrium- oder Ammoniumoxalat ersetzen, die in der Druckfarbe selbst gebildet werden können. — Von allen Oxalaten bietet das Calciumoxalat die meisten Vorthteile. Ausser seiner Wirkung im Säurebade verleiht es den Druckfarben mehr Zusammenhang und Druckschärfe und verhütet bei Weiss das Fliessen. In gewissen Farben, die viel unlösliche Bestandtheile enthalten, lässt sich ein Theil des unlöslichen Calciumoxalats durch Natrium- oder Ammoniumoxalate ersetzen. — Es wäre zu wünschen, dass man durch geeignete Anwendung von Alkalioxalaten in der Druckfarbe den Gebrauch der Oxalsäure in dem Säurebade gänzlich umgehen könnte, um der Abschwächung des Blautones vorzubeugen.

Die Aetzwirkung des rothen Blutlaugensalzes erklärt Prud'homme (Veröff. Mühlh. 1903, 293) auf Grund der Reaktionsgleichung:



wonach gelbes Blutlaugensalz der Umsetzung entgegenwirkt. Dieselbe ist daher (bei Abwesenheit eines Reductionsmittels) nicht vollständig, was die Anwendbarkeit des Aetzverfahrens nur für helle und mittlere Töne von Küpenblau erklärlich mache.

Saures Indigo-Aetzbad ohne Oxalsäure. Schaposchnikoff und Kadygrob (Z. Farben. 1904, 375) empfehlen folgende Druckfarben:

Aetzweiss:

103 g Kaliumoxalat und
 87 „ Kaliumchromat werden in
 250 „ heissem Wasser gelöst und dann mit
 560 „ Leigomwasser $\frac{1}{1}$ verdickt. Die Farbe wird durch Baumwollzeug filtrirt.

Aetzelb:

500 g Bleichromat (75proc. Teig) werden mit
 210 „ Blutalbumin $\frac{2}{3}$,
 170 „ Traganthschleim 6proc. und
 40 „ Wasser angerührt. Dann setzt man
 60 „ Kaliumchromat und
 50 „ Kaliumoxalat feingepulvert und durchgesiebt hinzu. Die Farbe wird zweimal durch ein feines Sieb gerieben.

Hydrosulfite in der Druckerei bespricht H. Schmid (Chemzg. 1904, 739).

Anwendung der Hydrosulfite. Das Schreiben vom 7. Oct. 1902 der Manufactur Zündel (Bull. Mulh. 1904, 36) behandelt erst die Verwendung von flüssigem Hydrosulfit in der Druckerei, dann die vom Zinkhydrosulfit. Zur Herstellung desselben werden in einem Holzgefäss von 2 hl Inhalt gemischt 100 k Bisulfit von 26 Proc. SO_2 und 90 k Eis, wobei die Temperatur auf -6° sinkt. Man siebt besonders 10 k Zinkstaub und 5 l Eiswasser und fügt das Gemisch rasch zu dem Bisulfit, wobei die Temperatur auf 30° steigt. Es wird nun durch ein Rohr, das bis auf den Boden der Kufe geht, eine Lösung von 14 k Schwefelsäure von 52° Bé., 13 l Eiswasser und 13 k Eis zugegeben, die eine Temperatur von -6° besitzt. Die Temperatur steigt auf 42° ; man lässt die Flüssigkeit 2 Stunden stehen, rührt von Zeit zu Zeit um und vergewissert sich, dass die Flüssigkeit nur sehr wenig Hydrosulfit enthält. Man decantirt, filtrirt das krystallinische Salz ab und presst ab, was ungefähr 45 k Product ergibt; mit Wasser bringt man es auf 50 k und vermahlt fein, wonach 33 k Senegalgummi zugefügt werden. Das Gemisch wird der Brei A genannt. Wesentlicher Punkt ist das Vermahlen bis zum möglichst hohen Grade. — Nach verschiedenen Beispielen (vgl. Z. Farben. 1904, 211) beansprucht die Gesellschaft die Anwendung 1. des Natriumhydrosulfits in Lösung für Mattirung und Druckfarben mit Chromfarbstoffen nach der Art des Modevioletts; das Verfahren datirt vom Juni 1901; 2. des festen Zinkhydrosulfits für das Aetzen der gefärbten Fonds auf Seide; 3. des festen Zinkhydrosulfits für das Aetzen des p-Nitranilinroths; 4. des festen Zinkhydrosulfits für das Fixiren und Dämpfen im kleinen Mather-Platt.

Hydrosulfit-Formaldehyd als Aetzmittel für p-Nitranilinroth, Diaminfarben nach dem Schreiben vom 1. Dec. 1902 von C. Kurz (Bull. Mulh. 1904, 46). Die Druckfarbe besteht aus:

370 g Senegalgummi verdickung,
 400 „ festem Hydrosulfit (B. A. u. S. F.),
 150 „ Formaldehyd 40proc.,
 80 „ Glycerin.

Man druckt, dämpft 4 bis 8 Minuten im Mather-Platt, wäscht, seift und chlort. Das Weiss ist meist vollkommen schon nach einfachem Waschen.

Hydrosulfite im Zeugdruck behandelt das Schreiben vom 15. Dec. 1902 der Manufactur Zündel (Bull. Mulh. 1904, 48). Man stellt das Hydrosulfit in Gegenwart einer grösseren Eismenge in der Weise dar, dass die Schlusstemperatur 10° nicht übersteigt. Zinkstaub und Schwefelsäure werden gleichzeitig und so rasch wie möglich unter starkem Rühren hinzugefügt. Nach 10 Minuten des Umrührens lässt man 10 Minuten absetzen und decantirt den grauschwarzen Niederschlag, der ausser den Unreinigkeiten des Zinkstaubes (Blei, Metallsulfide) eine grosse Menge Sulfide enthält. Die Flüssigkeit bildet eine concentrirte Lösung des Zinkhydrosulfits. Nach einer Stunde beginnt das letztere sich auszuscheiden; die Ausfällung kann durch Erwärmen auf 30 bis 40° beschleunigt werden; sie erfolgt augenblicklich und vollständiger durch Zusatz von Kochsalz. Das krystallinische Product ist vollkommen weiss und um $\frac{1}{3}$ stärker als das frühere Product. Dieses Verfahren zeichnet sich durch die gute Ausbeute aus und unterscheidet sich in dieser Hinsicht vortheilhaft von der Methode der Ausfällung des Natriumhydrosulfits durch Kochsalz. Beim Zusatz von Formaldehyd und etwas Säure löst sich das Zinkhydrosulfit sofort und scheidet nach dem Erkalten einen Theil des Condensationsproductes in Form von weissen Blättchen aus. Das Formaldehyd-Hydrosulfit ist befähigt, die Mehrzahl der üblichen Reductionsätzen und -reserven zu ersetzen. Es reservirt das Nitrosoblau und liefert mit gewissen Zusätzen ein Reserveweiss unter Anilinschwarz, das, namentlich auf Seide, sehr schöne Resultate ergibt. Es ätzt mit Leichtigkeit die meisten der directen Azofarbstoffe, selbst in den dunkelsten Nüancen und gibt gute Aetzeffecte auf Seide; ausserdem findet es eine sehr bedeutende Anwendung für das Aetzen von fertigem p-Nitranilin-roth. (Vgl. Z. Farben. 1904, 213.)

Hydrosulfitverbindungen zum Färben und Drucken der Compagnie parisienne de couleurs d'aniline (Franz. Pat. 338385). Man vermischt 450 g festes conc. Natriumhydrosulfit (B. A. u. S. F.) mit 250 g Formaldehyd von 40 Proc. Beim Lösen wirken die beiden Substanzen lebhaft und unter Wärmeentwicklung aufeinander ein, wobei die erhaltene Lösung nach Formaldehyd riecht und das letztere leicht erkennen lässt. Durch Abkühlung des Reaktionsgemisches wird der neue Körper in reichlicher Menge in Form von kleinen weissen Nadeln, die wasserlöslich sind, ausgefällt; durch Verdampfen bis zur Trockne (am besten im Vacuum) erhält man ihn in gebrauchsfertiger fester Form. — 500 g Natriumbisulfit von 38° Bé. werden mit 190 g Formaldehyd von 40 Proc. vermischt und in 580 g dieser Formaldehyd-Bisulfitverbindung portionsweise 50 g Zinkstaub und 75 g Schwefelsäure von 52° Bé. durch eine unterhalb des Flüssigkeitsspiegels mündende Röhre eingetragen, wobei sich das Gemisch kaum erwärmt. Man lässt 3 Stunden stehen und fällt die Doppelverbindung mittels einer 10proc.

Kochsalzlösung aus. — Man lässt einwirken 210 g Natriumbisulfit von 38° Bé. auf 180 g Aldehyd von 25 Proc. und fügt unter Kühlung 50 g Zinkstaub, 210 g Natriumbisulfit von 38° Bé. und dann 75 g Schwefelsäure von 52° Bé. hinzu. Man lässt stehen, fällt mit Kochsalz aus und presst. — Das Baumwollgewebe wird wie üblich mit p-Nitranilinroth, α -Naphtylamingranat, gekupferten p-Nitranilinroth, mit Anilinschwarz foulardirtem p-Nitranilinroth gefärbt und mit folgenden Reserven bedruckt:

Weissätze I.

450 g Natriumhydrosulfit,
250 „ Formaldehyd von 40 Proc.,
200 bis 250 „ Gummiverdickung,
100 „ 150 „ Glycerin.

Weissätze II.

750 g Zinkhydrosulfit verdickt mit Gummilösung (100 g entsprechend 45 g Indigo),
160 „ Formaldehyd von 40 Proc.,
50 „ Glycerin,
75 „ Kochsalz,
25 „ Gummilösung.

Mit Zinkhydrosulfit reagiert Formaldehyd langsamer als mit Natriumhydrosulfit; man lässt daher 3 Stunden einwirken. — Der Aetzdruck der Weissätzen I und II auf mit 1,5 Proc. Benzoechtschwarz und dergleichen gefärbten Stoffen erfolgt im Verhältniss 1:1 bis 2:1 der Aetzfarben. Nach dem Trocknen wird im Mather-Platt 5,5 bis 7 Minuten gedämpft, gewaschen, gesäuert.

Aetzen von Baumwollfärbungen mit Hydrosulfiten. A. Binz (Z. Farben. 1904, 21) bespricht die verschiedenen Vorschläge. Die Vorschrift von Kurz ist nicht ganz zweckmässig.

Zinkoxydreserven unter Prud'homme-Schwarz beschreibt E. Lauber (Z. Farben. 1904, 417).

Aetzverfahren auf Immedialfarben. A. Roos (Färbz. 1904, 85) empfiehlt folgende Weissätze:

254 g Britishgum,
144 „ Wasser,
200 „ chlorsaures Natron,
325 „ chlorsaure Thonerde 25° Bé.
kochen, kaltrühren und kalt zugeben
23 g rothes Blutlaugensalz, gelöst in
54 „ heissem Wasser,
abkühlen und kalt zugeben.

Drucken, trocknen, 10 Minuten dämpfen ohne Druck, dann durch ein 65° heisses Sodabad (5 g im Liter) durchziehen, kalt waschen, abquetschen und trocknen.

Das Aetzen von Schwefelfarben bespricht W. Elbers (Z. Farben. 1904, 99). Die mit Katigenschwarz vorgefärbte Waare wurde mit einer 1proc. Chromalaunlösung auf der Klotz- und Trockenmaschine präpariert. Dann wurden die Stoffe mit folgender Farbe bedruckt:

	1340 g Britishgum,
	4330 „ Wasser
kochen und heiss	
	750 „ China Clay,
	1500 „ Weinsäure
lauwarm	
	2000 „ chlorsaures Natron
kalt	
	560 „ Ferrocyannatrium.

Nach dem Druck wurde $\frac{1}{4}$ Stunde gedämpft, breit geseift und appretirt.

Die Entwicklung der Druckverfahren mit Schwefel-
farbstoffen bespricht Sedlaczek (Färbz. 1904, 310).

Teintures sur Réserve grasse wird nach J. Haas (Oesterr. Woll. 1904, 1135) nur von wenigen Lyoner und Züricher Seidenstoffdruckereien nach geheim gehaltenem Verfahren ausgeübt. Sie liefert kleinere weisse Effecte (Tupfen, Blümchen) auf schwarzem, marineblauem, rothem und andersfarbigem Grunde und bedient sich einer in Terpentinöl aufgelösten Harzreserve, welche mit der Hand oder mittels Rouleaux aufgedruckt wird. Diese wird hergestellt durch einstündiges Erhitzen von 3 k Colophonium, 250 g Wachs, 200 g Walrath, 200 g Paraffin, 200 g Talg und, nachdem diese Masse gleichmässig flüssig geworden und etwas erkaltet ist, Zusatz von 1,5 l Terpentinöl. Die so erhaltene Masse, welche „Mastic“ genannt wird, kann durch Vergrösserung oder Verminderung des Terpentinöl-Zusatzes dünner oder dicker gehalten werden. Beim Handdrucke wird der mit Mastic versehene Model 2 bis 3mal auf der gleichen Stelle abgeklopft, damit der Mastic den Seidenstoff durchdringt und die Reserve voluminös wird. Ist der Stoff in der ganzen Länge des Drucktisches bedruckt, so wird er mit „Terre de Sommière“, einer weissen, stark kreidehaltigen Erde bestreut, abgehoben, über einen mit der Erde bestreuten endlosen Flanell gezogen und über Hängestangen gelegt. Das Uebereinanderfallen bedruckter Stellen muss vermieden werden, da der Druck noch ganz harzig ist und sich durch Abflecken der Reserven Fehler in der Zeichnung bilden. Beim Rouleauxdruck laufen die Stücke vom Rouleaux aus über eine mit dickem Flanell überzogene Walze, welche in Erde eintaucht, und werden von oben her mit Erde bestreut. Während des Druckens wird der Mastic leicht erwärmt. Nach 2 bis 3 Tagen ist die Reserve getrocknet; die Stücke werden dann in kaltem, schwach mit Salzsäure angesäuertem Wasser umgezogen, um die Erde zu entfernen, und dann in einem kalten, schwach mit Salzsäure angesäuerten Bade ausgefärbt. Es dienen, ausser für Schwarz, für diesen Artikel ausschliesslich basische Farbstoffe. Marineblau, das ungefähr 60 Proc. aller Färbungen ausmacht, wird stets mit Mischungen aus Malachitgrün und Diamantfuchsin hergestellt; für Roth dienen Mischungen von Safranin, Rhodamin 6 G, Grenadin, Auramin und Phosphin. Nach dem Färben werden die Stoffe kalt gewaschen, ausgerungen, in einem temperirten Hängeraum getrocknet und zur Auflösung der Reserve in einer Benzin-

waschmaschine 20 bis 30 Min. gewaschen. Nach Ausschleudern des Benzins sind die Stücke zum Ausrüsten fertig. Für schwarz werden die mit Reserve bedruckten Stücke 1 bis 2mal während 1 bis 2 Std. durch ein 5grad. Eisenbad gezogen, gut gewaschen und 1 bis 2 Std. in einem kalten Bade von Blauholz und etwas Gelbholz ausgefärbt. Durch Ausfärben der Stücke vor dem Bedrucken in Rosa, Hellblau, Mais u. dgl. erhält man statt der weissen farbige Dessins.

Viscose im Zeugdruck bespricht R. Haller (Z. Farben. 1904, 81). Obschon die Viscoselösungen in Folge ihres Gehaltes an Schwefelalkalien nicht besonders zum Verdicken der Farben geeignet sind, da die kupfernen Walzen geschwärzt werden, wurde versucht, einige solcher mit Viscose verdickter Farben zu drucken. Vorerst lag es nahe, die Viscose in Folge ihres Gehaltes an Schwefelalkalien zum Fixiren von Schwefelfarben auf dem Gewebe zu benutzen. Es gelang dies auch sehr gut bei Anwendung von Immedialreinblau in Teig. Auf das weisse Gewebe druckt man eine Farbe auf, die folgendermaassen zusammengesetzt ist:

500 g Viscoselösung, $\frac{1}{2}$,
40 „ Immedialreinblau in Teig (C).

Nach dem Drucken und Passiren durch die Mansarde wird die Waare einmal durch den kleinen Mather-Platt genommen. Man wäscht mit heissem Wasser, zieht breit durch Seife und trocknet. Man erhält auf diese Art, die ausserdem den Vortheil grösster Einfachheit besitzt, sehr gut verwendbare Indigotöne, die sich durch eine vorzügliche Licht- und Seifenechtheit auszeichnen.

Das Schönen der Seide und Baumwolle bespricht C. Knapstein (Färbz. 1904, 101).

Schweissechtheit. Nach E. Davidis (Färbz. 1904, 373) ist es für die Beurtheilung der Schweissechtheit von wollfarbigen Waaren nöthig, die bisher geübte Essigsäure-Prüfungsmethode aufzugeben und sie durch eine alkalische zu ersetzen. Es hat sich als am geeignetsten eine Ammoniakseifenlösung erwiesen. Die Lösung besteht aus 5 g Marseiller Seife und 3 cc Ammoniak im Liter Wasser und wird bei 50° angewandt, und zwar in der Weise, dass die zu prüfende Waare etwa 10 Minuten in dieser Lösung liegen bleibt unter häufigerem Ausquetschen; vielfach kann man schon aus der mehr oder weniger angefärbten Flüssigkeit auf den Grad der Schweissempfindlichkeit der verwandten Producte schliessen. Die gut ausgequetschten, aber nicht gespülten Proben legt man dann in ein Stück Baumwollnessel und bügelt trocken. Man ersieht alsdann einmal in dem Ausbluten des gefärbten Stoffes auf dem Nessel, und in dem Anfärben der vorher weissen Effecte den Grad der Schweissechtheit, welchen der verwandte Farbstoff besitzt.

Belichtungsversuche. M. Kitschelt (M. Textil. 19, 21) hat vergleichende Belichtung sämtlicher wichtiger Wollfarbstoffe unternommen unter Zugrundelegung eines neuen Einheitsmaasses zur Be-

stimmung der Bleichkraft des Lichtes. Es besteht in der Messung der Zeit, in der eine zweiprocentige Ausfärbung von Thiazolgelb auf Baumwolle verblasst. Thiazolgelb eignet sich dafür vor anderen Farbstoffen, weil es gleichmässig bis zu weiss verbleicht und den richtigen Grad von Lichtempfindlichkeit hat.

Reactionen von neueren künstlichen Farbstoffen auf der Faser von O. Knecht (Z. Farben. 1904, 119).

Benzinbrände. G. Just (Z. Elektr. 1904, 202) bestätigt, dass die Leitfähigkeit des reinen Benzins durch den Zusatz der ölsauren Magnesia ziemlich beträchtlich erhöht wird, wenn auch der absolute Werth der Leitfähigkeit jener Lösungen immer noch äusserst klein bleibt.

Benzinreinigung. Nach Goehring (Färbz. 1904, 62) eignet sich Tetrachlorkohlenstoff zum Entfetten nicht, da er auf die Arbeiter anästhesirend wirkt, ähnlich wie Chloroform. Benzol ist noch gefährlicher, es wirkt direct toxisch. Das beste Mittel zum Entfetten ist Petroleumbenzin; in einer mit den Dämpfen von Petroleumbenzin beladenen Atmosphäre können sich die Arbeiter, ohne Schaden zu nehmen, den ganzen Tag aufhalten. Ein Gemisch von Benzol und Petroleumbenzin wirkt ebenso wie Benzol allein. Beim Reiben mit Benzin behandelter Gewebe, besonders seidener Gewebe, entstehen elektrische Funken, welche bei Spindler manchmal zu Bränden Veranlassung gegeben haben. Zur Verhütung der Funkenbildung benutzt Goehring eine Seife aus 4 Th. Olein, 4 Th. Alkohol, 1 Th. Ammoniak, wovon er dem Benzin etwa $\frac{1}{10}$ Proc. zusetzt. Ausserdem werden die aus dem Benzinbade kommenden Stoffe über ein Metalltuch geleitet, und diese beiden Maassregeln haben in den letzten 10 Jahren bei Spindler die Entstehung von Benzinbränden verhindert. Ausserdem sind die Benzinbehälter so eingerichtet, dass ein Behälter, welcher etwa Feuer fangen sollte, sofort isolirt werden kann.

Papierfabrikation.

Schleifen von Holz für die Papierfabrikation. Nach F. A. Werle (D. R. P. Nr. 152 354) wird zur besseren Auflösung des Holzes und zur Erzielung eines längeren, feinfaserigen Stoffes während des Schleifens heisses Wasser zugeführt.

Herstellung von Zellstoff aus Stroh, Holz, Esparto, Schilfrohr u. s. w., sowie zur Behandlung schwer bleichbarer Faserstoffe, wie Jute, Manilahanf u. a. für Zwecke der Papierfabrikation. Nach C. A. Braun (D. R. P. Nr. 151 285) werden die Rohstoffe mit einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure, in die bis zur Neutralisation Ammoniak eingeleitet ist, bei höherer Temperatur unter Druck behandelt.

Vorrichtung zur Gewinnung von Torffasern aus einer Torfmasse. Nach D. Garnholz (D. R. P. Nr. 150 698) erfolgt die Gewinnung nicht aus einem Schlemmbassin, sondern aus dem aus einer Torfpresse oder Torfmaschine kommenden Torf. Der Ersatz

der Schlemmbassins durch eine Torfpresse erspart einen ganzen Arbeitsgang.

Herstellung von Zellstoff aus Alfa oder ähnlichen Pflanzen für die Papierfabrikation. Montessus de Ballore (D. R. P. Nr. 150 353) lässt eine besondere, aus gerotteter Alfa erzeugte Bakterienart bei mindestens 18° auf die vorher mechanisch zerkleinerte, in Behältern unter Wasser befindliche Alfa einwirken; hierauf wird nach vollendeter Gährung das Wasser durch klares, mit Kochsalz gesättigtes Kalkwasser ersetzt, der gebildete, in der Flüssigkeit schwebende, die Pectinverbindungen enthaltende Niederschlag durch Decantation entfernt und die Faser weiterhin ausgewaschen. Man kann auch die Alfa in Haufen bringen, die man mit der die Bakteriencultur enthaltenden Nährbouillon und nach vollendeter Gährung mit einer alkalischen Lösung übergiesst.

Entwässern von Strohstoff, Holzstoff u. dgl. Nach H. Leffler (D. R. P. Nr. 149 842) fällt der zu entwässernde Stoff mehrfach hintereinander aus gewisser Höhe so auf geneigte, zweckmässig in Treppenform angeordnete Siebe, dass der Stoss des Wassers die von ihm getroffenen Siebstellen durch Fortspülen der sich vor die Sieböffnungen legenden Theile durchlässig erhält. Mechanisch bewegte Hilfsmittel zur Reinhaltung der Siebe werden hierdurch entbehrlich.

Stoffmühle mit kegelförmiger Mahlwalze für die Papierfabrikation. Nach H. Pfeifer (D. R. P. Nr. 147 484) ist der erste Theil der Mahlwalze und der zugehörige Theil des Grundwerkes mit Stahlzähnen oder Riffeln, der zweite Theil der Mahlwalze und der zugehörige Theil des Grundwerkes mit Schmirgelsteineinsätzen versehen. Der Stoff wird dadurch in einem Arbeitsgang erst zerschnitten und die feingeschnittenen Theile werden dann noch einem Schleifprocess unterworfen.

Vorrichtung zum Entwässern von Holzstoff für Papierfabriken von C. S. Wheelwright (D. R. P. Nr. 147 381).

Vorrichtung zum gleichzeitigen Waschen und Zerfasern von Papierstoff u. dgl. Nach C. Knopf (D. R. P. Nr. 151 287) ist innerhalb eines Behälters eine conische Stoffmühle bekannter Art mit einer Waschvorrichtung so verbunden, dass der Stoff einen ständigen Kreislauf ausführt und hierbei gewaschen, gemahlen und gemischt wird.

Schleudersortirer für Holzstoff von H. F. Dörffel (D. R. P. Nr. 147 588) und G. Toelle (D. R. P. Nr. 153 109).

Planknotenfänger von P. Hentschel (D. R. P. Nr. 149 485). — Regelung des Stoffwasserzuflusses zu den Stofffängern der Papierfabrikation von R. Dietrich (D. R. P. Nr. 149 840).

Zur Herstellung eines Füllstoffs für die Papierfabrikation versetzt A. Frank (D. R. P. Nr. 151 385) eine Lösung von Magnesiumsulfat mit der entsprechenden Menge von Kalkmilch oder einer Lösung von Aetzbaryt und leitet in das entstandene Gemisch von

Magnesiumhydrat und Calcium- bez. Baryumsulfat unter Umrühren Kohlensäure im Ueberschuss ein, worauf das gebildete Magnesiumbicarbonat in geeigneter Weise in die neutrale Verbindung übergeführt wird. Eine Lösung von schwefelsaurer Magnesia oder von Kieserit wird mit der entsprechenden Menge zu Milch gelöschten Aetzkalks oder gelöstem Aetzbaryt ausgefällt und dann in das entstandene Fällungsgemisch unter Umrühren Kohlensäure im Ueberschuss eingeleitet; hierbei entsteht zunächst kohlensaure und dann gelöste, saure kohlensaure Magnesia. Nachdem das Magnesiumhydrat in Magnesiumbicarbonat umgewandelt ist, wird die Masse, unter öfterem Umrühren, längere Zeit der Luft ausgesetzt, wobei unter Entweichen von Kohlensäure neutrale kohlensaure Magnesia ($\text{MgCO}_3 + 3\text{aq}$) neben geringeren Mengen eines etwas basischeren Magnesiumcarbonates in zarten Nadeln ausgeschieden wird, welche ebenso wie die Krystalle des schwefelsauren Kalks sich mit der Papier- oder Stofffaser gut vereinigen. Durch Behandeln im Vacuum oder durch Erhitzen des mit Kohlensäure gesättigten Gemisches auf 70 bis 80° kann die Abscheidung des neutralen kohlensauren Salzes beschleunigt und zugleich die entweichende Kohlensäure für neue Verwendung wieder erhalten werden. Erhitzt man endlich die Lösung des sauren kohlensauren Magnesiums unter hohem Druck auf 160 bis 170°, so fällt die neutrale kohlensaure Magnesia in wasserfreier, schwer löslicher und mehr körniger Form aus, welche letztere für gewisse Anwendungen auch erwünscht ist. Für Gewinnung von schwefelsaurem Kalk unter gleichzeitiger Bildung von Magnesiahydrat kann an Stelle des reinen gebrannten Kalks auch gebrannter und gelöschter dolomitischer Kalk verwendet werden. In diesem Falle findet eine dem Magnesiagehalte des dolomitischen Kalksteins entsprechende grössere Ausscheidung von Magnesiahydrat statt, welche aber durch die darauffolgende Behandlung mit Kohlensäure ebenfalls in Form von neutraler kohlensaurer Magnesia erhalten wird.

Vorrichtung zum Gelatiniren von Papier. Nach Grahl & Hoehl (D. R. P. Nr. 149 843) werden die mit Gelatine- oder Caseinlösung überzogenen Papierbogen nach dem Trocknen leicht angefeuchtet, zwischen einer Platte mit glatter Oberfläche und einer darüberliegenden nachgiebigen Platte durch ein auf letztere wirkendes Druckmittel (Druckwasser, Pressluft) gepresst und dadurch geglättet.

Verfahren zum Leimen von Papier. Nach Vellumoid Paper Comp. (D. R. P. Nr. 153 072) wird der zu leimende Stoff, bevor er durch das Leimbad gezogen wird, zunächst nur auf einer Seite mit flüssigem Leim in Berührung gebracht, um die Luft während des Einsaugens des Leims entweichen zu lassen.

Herstellung von Leimmilch aus fertigem, bis zu 100 Proc. freies Harz enthaltendem Harzleim. Nach M. Erfurt (D. R. P. Nr. 152 393) wird der vorgewärmte Harzleim unter gleichzeitiger Zuführung von Dampf und heissem Wasser unter Druck und Temperaturerhöhung innerhalb eines Strahlapparates zerstäubt, gelöst und gemischt. Hierdurch

entsteht eine nicht absetzende Leimmilchemulsion. Zur Ausführung des Verfahrens dient ein Strahlapparat, dem aus besonderen Gefässen Harzleim, Wasser und Dampf zugeführt werden und der als Verbindung der einzelnen Gefässe mit dem Lösungsgefäss dient.

Trocknen von im fertigen Zustand geleimtem Papier. Nach W. M. Barber (D. R. P. Nr. 153 314) wird das geleimte Papier zunächst einem kalten Luftstrom ausgesetzt, damit der Leim in dem Papier erstarrt, und darauf wird es der Einwirkung eines erwärmten, trockenen Luftstroms unterworfen, um die in dem Papier noch verbliebene Feuchtigkeit zu entfernen.

Herstellung von Druckpapieren. Nach J. v. Schmaedel (D. R. P. Nr. 150 866) werden dem Druckpapier in irgend einem Stadium der Herstellung oder im fertigen Zustande im Wasser lösliche Glykoside (z. B. Aeskulin, Saponin o. dgl.) hinzugefügt, um die Oberfläche des Papiers zur Aufnahme von Farben, Druckerschwärze o. dgl. besonders geeignet zu machen und dessen Homogenität, Satinirfähigkeit und Geschmeidigkeit zu erhöhen.

Vorbereitung von Fasern zur Herstellung von Löschpapier. Nach P. Piette (D. R. P. Nr. 149 928) wird der Halbstoff der Fasern einer Maceration mittels Weinhefe unterworfen, um die Fasern saugfähig zu machen. Werden die Fasern aus Lumpen hergestellt, so sind die Lumpen zuerst einer vorbereitenden Behandlung in geschlossenen, womöglich rotirenden Gefässen mit überhitztem Dampf bei einem absoluten Ueberdruck unter 1,3 Atm. zu unterwerfen. Um die erhaltenen Fasern zu vervollkommen und weicher zu machen, werden die erhaltenen Fasern noch weiter mit Milchsäure behandelt.

Herstellung von irisirendem Perlmutterpapier, -pappe u. dgl. Nach A. Zand (D. R. P. Nr. 148 488) werden auf die noch feuchte, auf dem Papiermaschinensieb sich bildende Stoffbahn Perlmutterblättchen aufgestreut, welche durch die Gautsche eingepresst und durch das nachfolgende Trocknen der Papierbahn mit dieser fest verbunden werden.

Sulfitcellulose. H. Bucherer (Chem. Ind. 1904, 1068) bespricht die Theorie des Kochprocesses, dann das Abwasser. Lässt man den Kalk in die Ablaugen laufen, so wird nur ein geringer Theil des regenerirbaren SO_2 wiedergewonnen. Der grösste Theil bleibt organisch gebunden und gelangt mit den Abwässern in den Flusslauf oder in das Grundwasser. Es ist viel die Rede von der Schädlichkeit der in den Ablaugen enthaltenen Harze, die angeblich die Kiemen der Fische verkleben und verstopfen. Es ist aber nicht ausgeschlossen, dass die verhältnissmässig beträchtlichen Mengen desjenigen SO_2 , das bei nicht alkalischer Behandlung der Ablaugen sich der Wiedergewinnung entzieht, und vielleicht durch die Mitwirkung von Mikroorganismen eine nachträgliche Umwandlung erleidet, einen viel grösseren Antheil an der schädlichen Wirkung auf die Fische haben, als die wohl in falschem Verdacht stehenden Harze, die in der Form, wie sie in den Ablaugen enthalten

sind, viel zu leicht löslich sind, um die ihnen zugeschriebenen Wirkungen auszuüben. — Bucherer empfiehlt folgendes Verfahren: Sobald die Sulfitkochung als beendet erkannt ist, wobei das durch Jod direct titrable SO_2 (frei und an Kalk gebunden) in Betracht kommt, wird zur ungefähren Vorausbestimmung des Kalkbedarfs eine Probe der Ablauge, etwa 250 oder 100 cc, unter fortgesetztem Kochen mit Kalkmilch von bekanntem Gehalt versetzt, so lange bis die Reaction auf Phenolphthaleinpapier dauernd (mindestens $\frac{1}{4}$ Std.) alkalisch bleibt. Man kennt nunmehr den Betrag an Ca(OH)_2 , der für die Verarbeitung der gesamten Ablauge erforderlich ist. Je nach der Beschaffenheit der vorhandenen Apparatur kann man nach Belieben die Sulfitablauge in die berechnete Menge Kalk oder umgekehrt den Kalk in die Sulfitablauge einlaufen lassen, wenn man dafür Sorge trägt, dass auch nach Beendigung der Operation eine ausgesprochene alkalische Reaction (auf Phenolphthaleinpapier) des Gemisches bemerkbar ist, zum Zeichen dafür, dass genügende Mengen Kalk vorhanden sind, um das gesamte regenerirbare SO_2 aus seiner organischen Bindung wiederzugewinnen. Der Vorsicht halber wird man zunächst nicht den ganzen berechneten Betrag an Kalk zugeben, damit man sicher ist, nicht unnöthig einen Ueberschuss zu verwenden. Andererseits wird es leicht sein, im Bedarfsfall die fehlende Menge Kalk zuzusetzen. Zweckmässig ist es, die Ablauge in möglichst heissem Zustande zu kalken und die Einwirkung des Kalks zur Sicherheit mindestens $\frac{1}{4}$ Std. oder noch länger währen zu lassen.

Mineralsäuren im Papier. Nach O. Winkler (Z. angew. 1904, Sonderabdr.) wirkt Säure, selbst in sehr grosser Verdünnung in das Papier gebracht, schädlich auf dasselbe, denn sowohl dessen Widerstand gegen Reiben und Knittern als auch seine Leimfestigkeit nehmen ab. Schwefelsäure wirkt energischer als Salzsäure; die im Papier verbleibende Säure wirkt noch lange nach, vielleicht bis zur gänzlichen Zerstörung des Papiers. Eine Umwandlung des Zellstoffes in Hydrozellstoff durch Säure ist als thatsächlich anzusehen, aber durch dieselbe wird Säure nicht aufgebraucht, wenigstens nicht stets und unter allen Umständen.

Bestimmung von Holzschliff in Papier durch das Mikroskop beschreibt N. Teclu (Z. anal. 1903, 603).

Ermittelung des Gehaltes von Papier an verholzten Fasern. E. Valenta (Chemzg. 1904, 503) versetzt die Probe mit Anilinsulfat oder Phloroglucin und bestimmt die aufgenommene Menge colorimetrisch.

Herstellung von Tapeten mit damastartiger Wirkung. Nach E. Ott (D. R. P. Nr. 146 410) wird die Stoffbahn, Papier, Leinwand u. s. w., mittels Wasserfarbe zunächst so lasirt, dass über oder unter einem helleren Quertheil je ein dunklerer Theil entsteht und dabei der hellere Theil in wagrechter Abstufung allmählich in die beiden dunkleren desselben Tones übergeht. Auf den so vorbereiteten Grund wird darauf die Zeichnung entweder als Hintergrundmuster oder als Vordergrundmuster in Mittelgrundtönen mittels Deckfarben aufgetragen.

Papierfärberei. Nach J. Nonnenmühlen (Färbz. 1904, 229) werden zur Buntpapierfabrikation die in Wasser gelösten Anilinfarben in Verbindung mit Gelatine-, Dextrin- oder Gummilösung auf das Papier aufgestrichen. Zur Maschinenpapierfabrikation (färben in der Masse) erfolgt das Färben gewöhnlich in der Weise, dass man zuerst die Harzseife, dann die Farbstofflösung und zuletzt das Fixierungsmittel zusetzt. So wird der Farblack unlöslich auf der Faser niedergeschlagen und das Papier gleichzeitig geleimt. Färbt man gebleichten Papierstoff, so muss er gänzlich chlorfrei sein, um die Zerstörung der Farbe zu verhindern. Bei nicht ganz klaren Abwässern ist ein grösserer Zusatz des Fällungsmittels nothwendig. Beim Färben mit sauren Farben werden die betreffenden Lacke je nach der Art des Farbstoffes mit verschiedenen Salzen, wie Chlorbaryum, Bleizucker u. s. w. auf der Faser niedergeschlagen. Für Löschpapier verwendet man zum Färben am besten nur substantive Farben ohne jeden Zusatz. Melirte Papiere stellt man am besten her, indem man dem fertig geleimten Papierstoff gefärbte, zerkleinerte Jutefäden oder Cellulose zusetzt, welche unter Zusatz von schwefelsaurer Thonerde oder Glaubersalz und höchstens 1 bis 1,5 Proc. Farbstoff gefärbt sind. Im Holländer genügt für 100 k Papiermasse als Zusatz 4 k schwefelsaure Thonerde und 50 l Harzleim, u. U. kann noch etwas Tannin der Echtheit halber zugesetzt werden (etwa die 2- bis 3fache Menge vom Gewicht des Farbstoffes). Zuerst gibt man die Farbstofflösung und die Thonerde der Masse zu, lässt einige Zeit auf dem Holländer laufen und fügt zuletzt den Harzleim zu. Auf 1 k Colophonium werden 200 g calc. Soda in 1,5 l Wasser gelöst zugesetzt. Diese Lösung kocht man etwa 3 Stunden, lässt sie 1 bis 2 Tage stehen, schöpft den Schaum ab und verdünnt 1 k der Mischung auf 10 l Wasser. — Für lithographische Zwecke und zum Färben von Buntpapieren, welche an Wasser keine Farbe abgeben dürfen, verwendet man die Anilinfarblacke, welche mit Leim- oder Gelatinelösung als Bindemittel auf das Papier aufgetragen und nach dem Trocknen durch Satiniren glänzend gemacht werden.

Photographie. Photographische Entwicklungspapiere der Chemischen Fabrik auf Actien (vorm. Schering) (D. R. P. Nr. 149 211). Die Entwicklungspapiere tragen auf der lichtempfindlichen Schicht einen Ueberzug aus einem indifferenten, lichtdurchlässigen und leicht wasserlöslichen Stoff.

Photographische Entwickler der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 149 123). Als Entwickler werden die durch Reduction der Nitrooxybenzylalkohole des Pat. 136 680 erhältlichen Amidooxybenzylalkohole verwendet.

Herstellung panchromatischer Platten oder Halogensilberemulsionen von besonders grosser Rothempfindlichkeit der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 154 475). Man badet gewöhnliche photographische Platten in den Lösungen solcher Farbstoffe der Chinaldincyaninreihe, die ein oder mehrere Wasserstoff-

atome ihrer aromatischen Kerne durch Cl, Br, CH_3 , OCH_3 oder OC_2H_5 ersetzt enthalten, oder man färbt die Halogensilberemulsionen mit solchen Farbstoffen.

Herstellung von Papier oder Carton mit lichtempfindlichen Stellen. H. Kuhrt (D. R. P. Nr. 148 664) stantzt aus einem grösseren Stück einer dünnen Tragfläche, welche mit Emulsion überzogen ist, Theile aus und befestigt sie zugleich mittels Klebmittels und Druck auf der Unterlage.

Herstellung von Papier mit lichtempfindlichen Stellen. Nach H. Kuhrt (D. R. P. Nr. 146 276 u. 149 799) wird die Emulsion mit Gummi, Traganth, Fischleim, Sirup oder Gelatinelösung vermengt und mittels Druckformen auf bestimmte Theile einer Unterlage aufgedruckt. — Oder das Papier wird auf die Weise lichtempfindlich gemacht, dass eine dünne lichtempfindliche Membran auf das Papier gelegt wird und mittels eines Druckstempels, welcher zugleich als Stanze ausgebildet ist, Theile der Folie auf dem Papier befestigt werden.

Herstellung von lichtempfindlichen Stellen auf verschiedene Unterlagen. Nach H. Kuhrt (D. R. P. Nr. 146 934 u. 151 973) werden als Unterlagen Celluloid, Hartgummi, Glas, Porzellan, Metall, Holz und Webstoffe verwendet.

Herstellung von photographischen Bildern durch Belichtung von elektrisch leitenden, mit Selen überzogenen Platten. Nach S. Kalischer und E. Ruhmer (D. R. P. Nr. 151 971) werden mit Selen überzogene Platten bei oder nach der Belichtung als Kathoden in einem elektrolytischen Bade angeordnet.

Herstellung eines Bilduntergrundes für Farbenphotogramme. Nach G. Selle (D. R. P. Nr. 148 932) erhalten, um das Durchscheinen des Papiergrundes durch die Emulsion zu vermeiden, die Unterlagen der Emulsion, also u. a. Papier, Celluloid u. s. w., einen Zusatz von Zinkweiss.

Herstellung von lichtempfindlicher Halogensilbergelatine. Die Elektro- und Photochemische Industrie (D. R. P. Nr. 147 876) lässt Gelatine in Wasser quellen und setzt eine Lösung von Cadmiumbromid in Alkohol zu. Hierzu gibt man eine Lösung von Silbernitrat in alkoholisch wässriger Lösung. Hierdurch scheidet sich die Emulsion als feines sandiges Pulver ab.

Zur Herstellung photographischer Silberhaloidgelatineemulsionen erhalten diese nach O. N. Witt (D. R. P. Nr. 151 752) einen Zusatz von Pyridin zur Emulsion.

Herstellung eines gekörnten Chromatgelatineumdruckpapiers. Nach J. Sandtner (D. R. P. Nr. 149 995) wird vor dem Sensibilisiren in die Gelatineschicht des betreffenden Papiers Korn eingepresst.

Herstellung mehrfarbiger Photographien nach dem Ausbleichverfahren. Nach J. Szocepanik (D. R. P. Nr. 149 627) wird eine Unterlage mit drei verschiedenen Farbstoffen, roth, blau und

gelb, überzogen. Auf dieselbe legt man die einzelnen Monochromdiapositive und copirt unter Anwendung eines dem Diapositiv complementären Lichtes.

Zum Untertauchen von durch Bäder geführten photographischen Bildbändern dient nach W. Nauk (D. R. P. Nr. 154 019) eine Vorrichtung, bestehend aus Streifen von Filz oder anderen weichen und elastischen Materialien.

Dreifarbenphotographie. Nach H. Fritzsche (D. R. P. Nr. 147 925) werden die für die Theilaufnahmen bestimmten, auf einem Tragstreifen angeordneten Filmblätter mit dicht aufliegenden Lichtfiltern zur Erzielung der Roth-, Blau- und Gelbplatte versehen.

Die Uebertragung von auf Celluloidunterlagen befindlichen Pigmentbildern wird von der Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation (D. R. P. Nr. 154 539) dadurch ermöglicht, dass die auf dem übertragenen Bilde noch verbleibende Celluloidschicht nach dem Härten des Bildes durch Quellen und Anätzen an der Berührungsfläche von Bild und Schicht gelockert wird, so dass sie von dem Bilde abgezogen werden kann.

Zur Erzeugung von Photogrammen mit moiréähnlicher Zeichnung, insbesondere für die Herstellung von Druck- und Prägeformen, werden nach L. Mach (D. R. P. Nr. 154 018) auf lichtempfindliche Schichten zwei oder mehrere NetZRaster unter schräger Linienkreuzung photographirt.

Herstellung photomechanischer Druckformen. Nach A. Tellkamp (D. R. P. Nr. 154 020) wird die belichtete Chromatschicht entwickelt mit fetter Farbe eingewalzt, die belichteten Stellen werden entfernt; dann wird mit Hilfe eines Schleifmittels die Entwicklung zu Ende gebracht.

Die Lichtempfindlichkeit der Leukobasen organischer Farbstoffe und ihre Anwendung zur Herstellung photographischer Bilder bespricht E. König (Z. angew. 1904, 1634).

Photographische Druckverfahren bespricht ausführlich K. Demeler (Z. angew. 1904, 849). Auf die Lichtempfindlichkeit der Dichromate gründen sich: Der Gummidruck, der Pigment- oder Kohle- druck, die Ozotypie, der Anilindruck und das Einstaubverfahren. Auf die Zersetzung der Ferrisalze sind folgende Verfahren zurückzuführen: Die Platinotypie, die Kallotypie und der Carterprocess, während die Zersetzlichkeit von Diazoverbindungen im Lichte zu dem sog. Primulin- processe geführt hat. Ein Druckverfahren, das mit der Lichtwirkung überhaupt nichts zu thun hat, ist die Katatypie, welche auf der Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds durch fein vertheilte Metalle und Metalloxyde beruht.

V. Gruppe.

Sonstige organisch-chemische Gewerbe.

Fette und Schmiermittel.

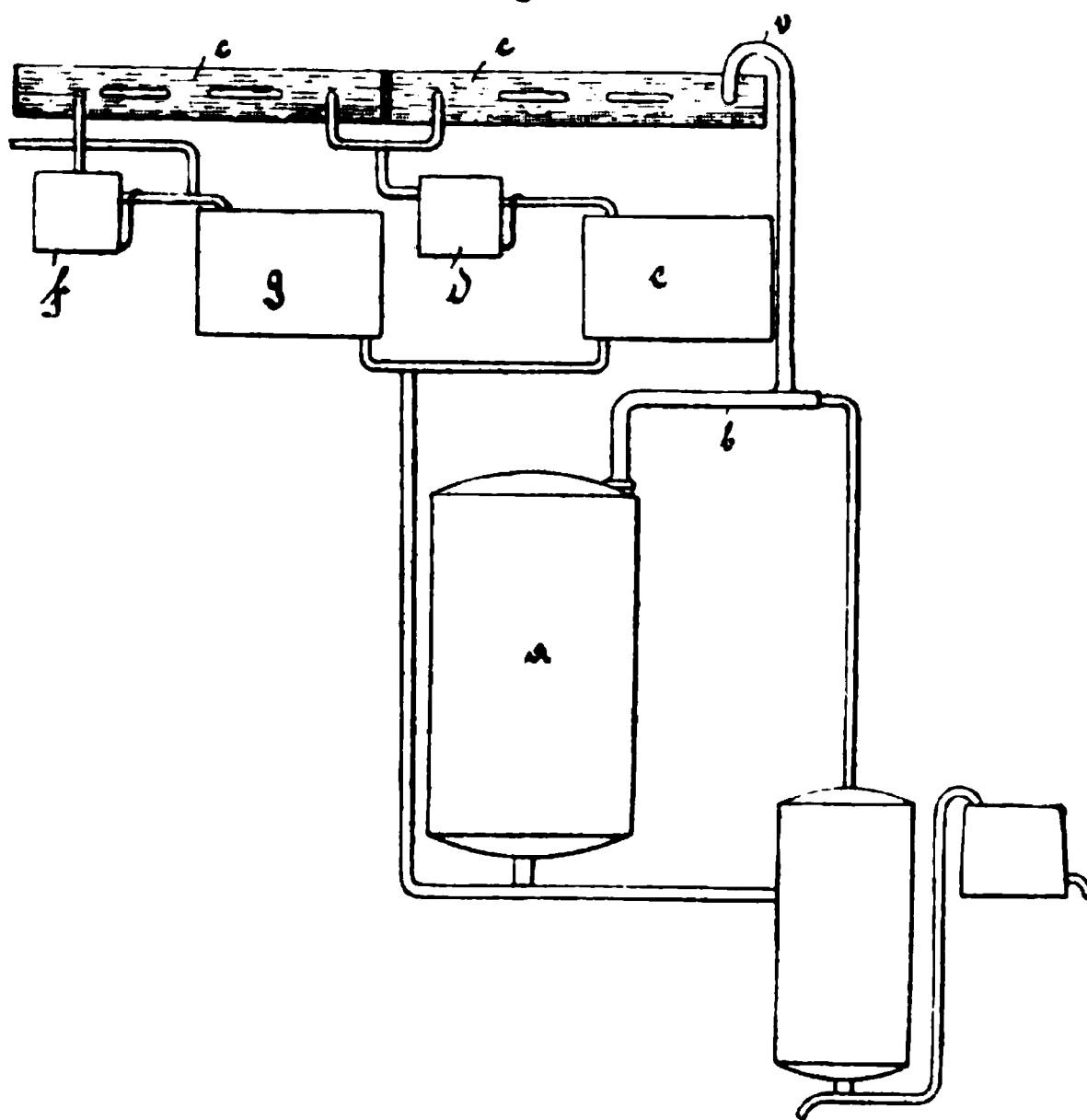
Apparat zur ununterbrochenen Extraction von Fettstoffen. Nach E. Bataille (D. R. P. Nr. 145 622) sind bei dem Apparat, bei welchem das Extraktionsgut in entgegengesetzter Richtung zum Extraktionsmittel in bekannter Weise durch Kammern getrieben wird, diese Kammern wagrecht sowie in gleicher Höhe angeordnet, ausserdem haben sie solchen Querschnitt, dass zwischen der Decke und dem Extraktionsgut ein freier Raum bleibt, in dem sich das Material bei Stauungen frei erheben und die Gase und Dämpfe sich sammeln können. Durch Anordnung frei schwingend aufgehängter und bei Stauungen ausweichender Zwischenwände wird das Extraktionsmittel in das Extraktionsgut geleitet.

Zur Entfernung des in festen Extraktionsrückständen noch enthaltenen Fettlösungsmittels behandeln E. Bergmann und Th. Berliner (D. R. P. Nr. 156 062) das extrahierte Material mit säure- oder alkalihaltigem Wasser, welches das zurückgehaltene Fettextraktionsmittel verdrängt. Werden z. B. fetthaltige Leimmaterialien, Leder, Haut oder Knochen mit Benzin oder einem ähnlichen, in Wasser unlöslichen Fettextraktionsmittel behandelt und auf diese Weise vom Fett befreit, so kann durch Zufügen von Wasser, welchem Säure oder Alkali zugesetzt ist, das Fettlösungsmittel ausgetrieben werden, indem das Leder oder die Haut u. s. w. das Wasser aufnehmen, darin aufquellen und das im Wasser unlösliche Fettextraktionsmittel von sich abstossen. Leimkesselrückstände, welche zur Entziehung des Fettgehaltes mit Benzin ausgezogen wurden, werden z. B. mit salzsäurehaltigem Wasser behandelt, wodurch sich das an den Rückständen haftende Benzin trennt und obenauf schwimmt. — Knochen, welche zur Entfettung mit Benzin behandelt wurden, werden mit Säure oder Alkali enthaltendem Wasser übergossen. Dieses Wasser dringt in alle Poren und Hohlräume, haftet an dem Material in Folge der Einwirkung der Säure oder des Alkalis auf den phosphorsauren Kalk der Knochen und treibt das zurück-

gebliebene Benzin u. dgl. aus, welches von dem wässerigen Verdrängungsmittel getrennt werden kann.

Zur Wiedergewinnung von Lösungsmitteln bei der Extraction fetthaltiger Materialien werden nach H. Kirchner (D. R. P. Nr. 150 264) die aus dem Entfettungsbehälter abziehenden, mit Luft, Wasserdämpfen u. dgl. gemischten Lösungsmitteldämpfe in einem Kühler nur bis unmittelbar unter den Siedepunkt des Lösungsmittels abgekühlt, während die nichtcondensirten Antheile durch weitere Abkühlung condensirt werden, zu dem Zwecke, den grösseren Theil des Lösungsmittels ohne grossen Wärmeverlust sofort wieder zur Verwendung bringen zu können. — Das aus dem Extractor *a* (Fig. 61) aufsteigende Lösungsmittel gelangt durch die Rohrleitung *b* in den ersten Theil des Kühlers *c*.

Fig. 61.

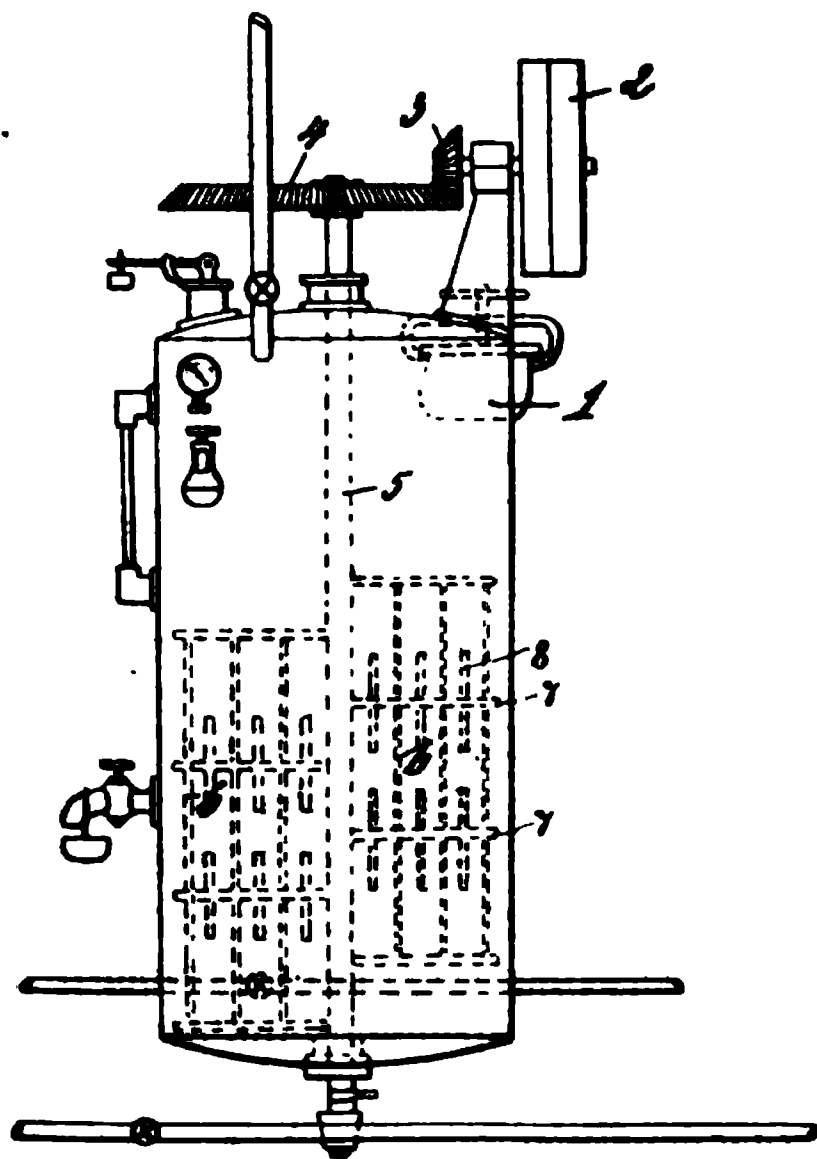


Hier wird das Lösungsmittel nur bis unmittelbar unter die Temperatur seines Siedepunktes abgekühlt und dem Wasserabscheider *d* zugeführt, aus welchem das flüssige Lösungsmittel von hoher Temperatur, von Wasser und Gasen befreit, dem Benzinbehälter *e* zuläuft. Der nicht condensirte Theil des Lösungsmittels geht in den zweiten Theil der Kühltischlange des Kühlgefässes *c* über und fliesst, dort auf die Temperatur des Kühlwassers abgekühlt, dem zweiten Wasserabscheider zu, von wo das reine Lösungsmittel in den Benzinbehälter *g* abfliesst. Es enthält sonach der Benzinbehälter *e* den grössten Theil des Lösungsmittels in einem vorgewärmten Zustande, dass nur eine geringe Wärme zur Wieder-

verdampfung nothwendig ist, während der Benzinbehälter *g* den Theil des wiedergewonnenen Benzins enthält, welcher von der Kühlwassertemperatur auf die Verdampfungstemperatur erwärmt werden muss, um von Neuem Verwendung finden zu können. Es können dabei zwei gesonderte Kühlgefässe Verwendung finden oder ein getheiltes Kühlgefäss.

Zur Gewinnung von Fischthran werden nach F. V. Speltie (D. R. P. Nr. 151 553) die Fische dem Kocher in Form eines gleich-

Fig. 62.

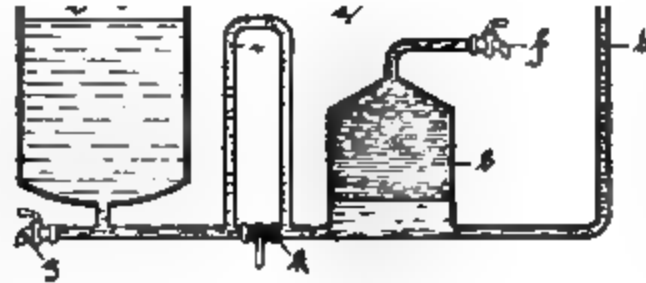


förmigen Breies zugeführt, in welchen sie vorher auf einer geeigneten Zerkleinerungsmaschine übergeführt werden. Dieser Brei wird in dem Ausschmelzapparat der unmittelbaren Einwirkung des hochgespannten Dampfes ausgesetzt und die Masse dabei durch das mittels der Kegelräder 3, 4 (Fig. 62) und der Welle 5 in Umdrehung versetzte Rührwerk kräftig umgerührt. Die aus senkrechten Stangen 6 bestehenden Rührarme des Rührwerkes sind durch Querarme 7 verbunden, die noch mit senkrecht stehenden Stiftansätzen 8 versehen sind. Die Rührflügel befinden sich am unteren Theil der Welle und haben eine solche Höhe, dass sie nur in die unteren, schweren Theile der Masse tauchen.

Apparat zur Umwandlung von Thiertheilen in Thierkörpermehl, Leim und Fett, um das extrahirte Fett ausser Berührung mit dem Dampf zu bringen und unter Druck vollkommen, d. h. ohne Mitreissen von Leimbrühe, abzapfen zu können. Nach C. Clarenbach (D. R. P. Nr. 146 795) wird in die Verbindungsleitung zwischen Extractor und Recipient ein Fettabscheidungsgefäss eingeschaltet, so dass das Fett sich in demselben sammeln und nicht eher die extrahirte Leimflüssigkeit in den Recipienten gelangen kann, als bis das Abscheidungsgefäss ganz gefüllt ist, worauf das Fett am höchsten Punkt des Gefässes abgezapft wird und in gleichem Maasse Flüssigkeit aus dem Recipienten in das Abscheidegefäss von unten eintritt und dasselbe stets gefüllt erhält. — Damit die aus dem Extractor *a* (Fig. 63) abfliessende Flüssigkeit zunächst das Abscheidungsgefäss *b* vollkommen anfüllt, ehe ein weiteres Uebertreten der Flüssigkeit nach dem Recipienten *c* hin stattfindet, ist das heberförmige Rohr *i* angeordnet. Bei dem Durch-

fließen der fetthaltigen Leimbrühe durch das Gefäß *b* scheidet sich das Fett ab, sammelt sich am höchsten Punkt von *b* und kann hier durch den Hahn *f* sofort abgezapft werden, wobei das Fett sowohl durch das Gewicht des aus dem Recipienten *c* nachdrängenden Wassers als auch durch die im ganzen Apparatsystem herrschende Dampfspannung herausgedrückt wird. Das Gefäß *b* bleibt also während des Abzapfens des Fettes dauernd gefüllt, so lange als noch Flüssigkeit im Recipienten vorhanden ist. Durch passende Grösse der Gefässe *b* und *c* lässt sich leicht erreichen, dass der Inhalt des Gefässes *c* genügt, um alles Fett aus dem Abscheidegefäß *b* herauszudrücken.

Fig. 63.



Die Gewinnung von Oel aus Fischen u. dgl. geschieht nach E. R. Edson (D. R. P. Nr. 149 613) durch Erwärmen derselben in einem geschlossenen Behälter und unter gleichzeitiger Einleitung von Druckluft von oben zur Verhinderung von Emulsionen. In den Behälter wird zur Zertheilung der zusammenbackenden Masse zeitweise mit der Druckluft von oben gleichzeitig kühle Druckluft von unten unter etwas höherem Druck als der herrschende Ueberdruck eingeleitet, wobei durch gleichzeitige Ableitung einer entsprechenden Luftmenge aus dem oberen Theil des Behälters das Aufsteigen der Druckluft gefördert und die gleichmässige Erhaltung des Ueberdruckes gesichert wird.

Der Dampfkochapparat für thierische Abfälle von W. Garth (D. R. P. Nr. 153 799) ist gekennzeichnet durch ein auf die conisch verengte Mündung abnehmbar aufgesetztes Mundstück, welches eine in der wagrechten Lage des Apparates selbstthätig schliessende Klappe einerseits und einen Deckel andererseits enthält.

Zur Reinigung von Oel wird dasselbe nach Th. Neuray (D. R. P. Nr. 150 482) gezwungen, eine Reihe übereinander angeordneter, conisch nach oben zulaufender und in warmem Wasser stehender Filter von unten nach oben zu durchstreichen.

Zur Veränderung fetter Oele mittels Bakterien werden nach E. Mensel (D. R. P. Nr. 149 822) die Oele der Einwirkung von denitrificirenden Bakterien in Gegenwart von in Wasser gelösten Nitraten oder Nitriten und geeigneten Nährsalzen ausgesetzt, wobei das Reaktionsgemisch während der Reaktionsdauer dauernd gut durchlüftet wird. — Es wird eine Cultur von Bakterien, wie z. B. Käsebakterien, aufgeschwemmt, und mit 1 l eines fetten Oeles und 2 l einer 5proc.

Salpeterlösung unter Zusatz geeigneter Nährsalze vermischt und zur guten Durchlüftung durchgeschüttelt. Zweckmässig werden Hobelspäne zugesetzt, um eine möglichst feine Vertheilung des Oeles mit der Salzlösung und den Bakterien und eine energische Durchlüftung zu gestatten. Die Reaction vollzieht sich am besten und schnellsten bei etwa 30°. Je nach der Art der Bakterien und der Oele ist die Reaktionsdauer eine längere oder kürzere. Nachdem das dabei entstandene, veränderte Oel von der wässerigen, glycerinhaltigen Lösung befreit ist, zeigt es eine mehr oder weniger veränderte Consistenz, eine beträchtliche Säurezahl und oft erheblich veränderte Jodzahl. Die so hergestellten Producte sind in verdünnter Sodalösung theilweise oder ganz löslich. — Als Nitrate können alle Salze der Salpetersäure Verwendung finden; vorzugsweise wählt man aber Nitrate, deren Basen nicht, wie z. B. Kalk und Magnesia, unlösliche Fettsalze bilden; an Stelle der salpetersauren Salze können auch salpetrigsaure benutzt werden. — Zur Herstellung der Nährsalze werden Ammonsalze, schwefelsaure oder phosphorsaure Magnesia, schwefelsaure und phosphorsaure Kali- und Natronsalze sowie Kalksalze, insbesondere Chlorcalcium und salpetersaurer Kalk, etwa zu gleichen Theilen miteinander gemischt. Eine Lösung von 10 g dieser Mischung in 1 l Wasser wird einer Salpeterlösung zugesetzt, die aus 2,5 k Salpeter und 50 k Wasser besteht. — Da die denitrificirenden Bakterien auch in Gegenwart anderer Bakterien, denen sie in geringer Menge beigemischt sind, ihre denitrificirende Thätigkeit in Gegenwart von Nitraten sofort beginnen und daran durch andere Bakterien nicht gehindert werden, so kann man zur Umwandlung auch ein Bakteriengemisch, wie es sich im verfaulten Käse, Blut u. dgl. vorfindet, anwenden. Die veränderten Oele sind zur Herstellung von Degras, Farblacken, Beizen oder Haftkörpern für Farb- und andere Stoffe verwendbar. Nach beendeter Reaction ist das veränderte Oel, z. B. Ricinusöl, unmittelbar als ein ausgezeichnetes Degras für die Sämischgerberei zu benutzen. Ferner gibt es mit Minium, Kreide u. s. w. einen fast momentan, jedenfalls viel schneller als Firnisse trocknenden Anstrich. Durch schwaches Erwärmen der veränderten Oele mit verdünnter Salpetersäure entstehen unter lebhafter Reaction und Gasentwicklung Stoffe von guter Klebkraft für Lacke u. dgl. Durch Auflösung der veränderten Oele in verdünnter Sodalösung erhält man Verbindungen, die direct als Beize für Baumwolle z. B. in der Türkischrothfärberei benutzbar sind; abgesehen von dem sparsamen Verbrauch an Beize und Farbstoff, zeigen die Ausfärbungen einen glänzenderen Ton, als man bei Anwendung einer gewöhnlichen Oelsäureseife als Beize oder des alten Oelemulsionsverfahrens erhält, welches bekanntlich auch den Nachtheil eines erheblichen Oelverbrauchs besitzt. — Die Alkalisalze der einfach verseiften Fettöle können keine vollwerthige Verwendung als Beize finden. Die mit Hilfe von Bakterien und Nitrat gespaltenen und veränderten Oele stellen aber auch einen vorzüglichen Ersatz für die Anwendung von Schafmist und Tournantöl und für das letzteres ersetzende Sulforicinat dar.

Aufbewahrung der Oliven bis zur Verarbeitung. H. Mastbaum (Chem. Rev. 11, 39) versuchte das Trocknen der Oliven an der Luft; hierbei fielen Oelgehalt und Oelausbeute, wie auch die Güte des Oels ausserordentlich wechselnd aus. Weiter wurden die Oliven in fliessendem Wasser conservirt. Hierbei vermehrte sich durch Auslaugung löslicher Stoffe der Oelgehalt der Früchte, aber der Ertrag an ausgepresstem Oele nahm ab, und das Oel hatte keinen reinen Fruchtgeschmack, wenn es auch sonst ganz gut geblieben war. Weiter wurden die Oliven gesalzen; freier Ablauf der sich bildenden Salzlösung aus den Aufbewahrungsgefässen wurde zugelassen. Im Allgemeinen verminderte sich der Oelgehalt wenig, die Oelausbeute beträchtlicher und die Güte des Oels ganz bedeutend. Besser gestaltete sich die Sache, wenn man die Lake nicht abfliessen liess; die Güte des Oels war bis zum dritten Monat durchaus normal. Am besten hat sich jedoch der Ensilageprocess bewährt, bei dem die Oliven (gesalzen oder ungesalzen) in einen dichten Behälter möglichst dicht eingetreten und dann mit einer dichten Schicht von lehmiger Erde überdeckt werden.

Tunesische Olivenöle. Nach E. Milliau (Augsb. Seifen. 1904, 7) verbleibt in den Cisternen (enfers), in denen man Abfalloliven oder Pressrückstände der Oliven mit Wasser stehen lässt, um die letzten Antheile Oel als huile d'enfer zu gewinnen, nach dem Abschöpfen des aufschwimmenden Oels eine schwarze, saure Flüssigkeit, welche der Franzose margine nennt, und deren Beseitigung oder Nutzbarmachung Schwierigkeiten bereitet. 1 l der Flüssigkeit enthielt etwa 176 g feste Stoffe, wie Gummi- und Schleimsubstanzen, Salze, Stickstoffverbindungen u. s. w. Die Salze sind hauptsächlich solche des Kaliums. Eindunsten ist wegen der eintretenden Fäulniss organischer Stoffe unzulässig, Eindampfen nur mit Abdampf rentabel. Die Rückstände müssen calcinirt, die Producte der trocknen Destillation (Theer, Holzgeist, Essigsäure, Trimethylamin, Ammoniumsalze) verdichtet werden. Aus den Rückständen langt man Potasche aus.

Die Olivenöle von Algier enthalten nach J. Dugast (Rev. appl. 1904, 25) Glyceride der Oel-, Linol- und Linolensäure, der Palmitin-, Stearin- und Arachinsäure, ferner freie Säuren, Alkohole und Säureanhydride, endlich gelösten Sauerstoff und Stickstoff. Ihre Dichte schwankt zwischen 0,915 und 0,919, und zwar nimmt sie mit dem Gehalte an ungesättigten Fettsäuren zu, mit dem Gehalte an freien Säuren ab, aber nach der Oxydation zu. Der Erstarrungspunkt der Oele liegt zwischen -2 und $+4^{\circ}$; doch sind einige, stark veränderte Oele bis gegen $+25^{\circ}$ vaselineartig. Die Fettsäuren schmelzen bei 23 bis 38° und erstarren bei 21 bis 27° .

Die Verfälschung des Mohnöles mit Sesamöl bespricht Utz (Chemzg. 1904, 257); jedes Mohnöl ist zu beanstanden, welches mehr als 1 bis 2 Proc. Sesamöl enthält.

Chinesisches Talgsamenöl wird nach M. Nash (Anal. 1904, 110) erhalten aus den Samen von Sapium sebiferum (syn. Stillingia

sebifera). Dieser Baum, welcher in China und auf den angrenzenden Inseln einheimisch ist, ist bekannt unter dem Namen „Talgbaum“. Die Frucht enthält 3 Samenkörner, die dick mit einer Fettsubstanz überzogen sind, welche den „Talg“, pi-yu genannt, liefert. Nachdem die Kerne von der harten Aussenschale befreit worden sind, werden sie in eine grosse Holztrommel gebracht, welche mit einer Anzahl von Löchern versehen ist. Ein Dampfstrom wird durch die Trommel geleitet, wobei der geschmolzene Talg ausläuft. Nachdem der Talg fest geworden ist, wird er nochmals geschmolzen, filtriert und in Tafeln geschnitten, in welcher Form er nach Europa ausgeführt wird. „Tsé-iéou“ oder „ting-yu“ wird das aus den Kernen nach der beschriebenen Behandlung ausgepresste Oel genannt. Es ist ein trocknendes flüssiges Oel. Die Ausbeute an Oel beträgt etwa 59,5 Proc. Es wird als Beleuchtungsmittel und bei der Herstellung von Firniss verwendet. „Mou-iéou“ ist ein Gemisch aus „pi-yu“ und „ting-yu“ (vgl. Chemzg. 1904, 136).

Das Raffinieren von Baumwollsaatöl geschieht nach H. Krümmel (Chemzg. 1904, 123) mit Natronlauge von 15° B. Die erforderliche Menge Aetznatron ermittelt man durch Titration einer in Alkohol und Aether gelösten Oelprobe mit $\frac{n}{10}$ -Natronlauge mit Phenolphthaleïn als Indicator und führt darauf einen Raffinirversuch im Kleinen aus, indem man eine Oelprobe mit der erforderlichen Menge Natronlauge gut durchschüttelt und dann gelinde erwärmt. Zeigt das von dem hierbei gebildeten Niederschlage abfiltrirte Oel noch nicht die gewünschte hellgelbe Farbe, so muss die Menge des zu verwendenden Aetznatrons entsprechend erhöht werden. Der Farbstoff (der naturgemäss so lange gelöst bleibt, wie freie Säure im Oel vorhanden ist) bewirkt bei seiner Ausscheidung ein Gerinnen der bis dahin gelösten Seife. Das Oel „bricht“, und dies ist das Zeichen, dass die Reaction zu Ende geht. Die ermittelte Menge Natronlauge lässt man beim Raffinieren dem Oel, das in Partien von etwa 100 hk in grossen viereckigen eisernen Kasten zur Verarbeitung kommt, in feinen Strahlen zufließen. Das Oel soll hierbei nicht kälter als etwa 20° sein, da sonst leicht Stearinausscheidungen eintreten. Wärmer als 20° soll aber weder die Lauge, noch das Oel beim Mischen sein, da sonst Verseifung unzersetzten Oeles eintritt. Das Oel wird durch einen von unten eingeblasenen kräftigen Luftstrom ununterbrochen in wallender Bewegung erhalten, die eine innige Mischung mit dem Reagens bewirkt. Sobald das Oel „gebrochen“ ist, erwärmt man es durch in dem Gefässe befindliche Dampfschlangen unter ununterbrochenem Rühren allmählich auf 40° und treibt die Temperatur dann schnell auf 50 bis 60°. Die Bewegung des Oeles wird fortgesetzt, bis sich die Seife, die durch den eingeschlossenen Farbstoff schwarz erscheint, in grossen Blättern ausgeschieden hat, die bei ruhigem Stehen des Oeles schnell zu Boden sinken. Das Oel muss auf 52 bis 55° erhitzt werden, damit sich die Seife genügend zusammenballt und beim Absitzen am Boden dicht zusammenfliesst. Das über dem Bodensatze stehende klare Oel wird in ein

anderes Gefäß, das gleichfalls mit Heizschlangen versehen ist, abgezogen und dort zur Entfernung noch in Lösung befindlicher Reste von Seife mit etwa 10 Proc. Wasser bei 40 bis 50° ausgewaschen. Das Wasser wird dem Oele in feinen Strahlen von oben zugeführt und mit diesem durch ein mechanisches Rührwerk vermischt. Das in dem trichterförmigen Boden des Gefäßes angesammelte Waschwasser wird abgelassen, und die Waschung des Oeles, falls es erforderlich sein sollte, noch einmal wiederholt. Nachdem alles Wasser unter dem Oele entfernt ist, erwärmt man letzteres auf etwa 60° und bewegt es bei dieser Temperatur einige Stunden lang mittels des mechanischen Rührwerkes. Die letzten Spuren des in dem Oele noch enthaltenen Wassers werden ausgetrieben, indem man von unten her einen kräftigen Luftstrom kurze Zeit durch das noch warme Oel hindurchbläst. Darauf passiert das Oel eventuell noch eine Filterpresse und ist dann fertig raffiniert.

Zum Bleichen von Talg und Schmalz wird Kaliumpermanganat (2,72 k) und Schwefelsäure (3,63 k) mit dem nöthigen Wasser (680 k) empfohlen, die man mit dem Fette (2268 k) durch Einblasen von Luft bei etwa 38° vermischt. Nach etwa 50 Minuten (von Beginn der Arbeit gerechnet) kann man die wässerige Schicht abziehen und das Fett fertig waschen (Oil Journ. 25, 1130).

Beurtheilung von Speisefetten. Nach A. Juckenack und R. Pasternack (Z. Unters. 1904, 193) ist es unter den pflanzlichen Fetten hauptsächlich das Cocosfett, welches zu Verfälschung der Butter und des Schweinefettes verwendet wird. Bei Butter gibt in vielen Fällen die sog. „Differenz“, d. h. Meissl'sche Zahl minus (Verseifungszahl — 200) eine Andeutung, ob Cocosfett verwendet worden ist; denn diese Differenz schwankt bei Butter zwischen +4,25 und —3,50, während sie bei Cocosfett etwa —47 beträgt. Zur Bestimmung des mittleren Moleculargewichtes der nichtflüchtigen, wasserunlöslichen Fettsäuren verseift man 10 g Fett mit 40 g einer 5proc. Glycerin-Natronlauge über freiem Feuer, versetzt die flüssige Seife nach dem Erkalten mit 80 cc verdünnter Schwefelsäure (1:10) und destillirt die flüchtigen Fettsäuren mit einem starken Wasserdampfstrom so ab, dass etwa 300 cc Destillat erhalten werden und die Flüssigkeitsmenge im Destillirkolben annähernd die gleiche bleibt. Die im Kolben zurückbleibenden Fettsäuren werden mit viel heissem Wasser übergossen, nach dem Erkalten abgehoben, mit Wasser gewaschen und in Aether gelöst. Die ätherische Lösung schüttelt man viermal mit Wasser aus, trocknet sie mit Chlorcalcium und dampft hierauf ein. Etwa 2 g der Fettsäuren werden unter gelindem Erwärmen in neutralem Alkohol gelöst und mit $\frac{n}{1}$ -KOH titirt. Das mittlere Moleculargewicht der Fettsäuren lässt sich nach der

Formel $M = \frac{P \cdot 1000}{c}$ berechnen, worin P das Gewicht der verwendeten

Fettsäuren, c die verbrauchten cc $\frac{n}{1}$ -KOH bedeuten.

Nachweis von Cocosfett in Schweinefett. Nach F. Morrschöck (Z. Unters. 1904, 586) ist reines Schweineschmalz in Alkohol nur wenig löslich, der alkohollösliche Theil besitzt im Gegensatz zum ursprünglichen Schmalz eine bedeutend höhere Jodzahl, eine auffallende $+$ Refraction und annähernd gleiche Verseifungszahl. Selbst bei geringem Zusatz von Cocosfett ändert sich das Bild vollkommen; das vom Alkohol aufgenommene Fett zeigt im Gegensatz zur ursprünglichen Mischung höhere Verseifungszahl, niedrigere Jodzahl und Refraction.

Die Viscosität von Speisefetten und fetten Oelen bestimmte M. Pleissner (Arch. Pharm. 1904, 24).

Die Schwefelbestimmung in Oelen geschieht nach E. Graefe (Z. angew. 1904, 617) durch Verbrennen der Probe in einer 6 l Sauerstoff haltigen Flasche.

Bestimmung der gesättigten Fettsäuren. Nach W. Fahrion (Z. angew. 1904, 1482) ist die Ansicht, durch Behandlung der Barytsalze mit wasserhaltigem Aether lasse sich eine scharfe Trennung der ungesättigten Fettsäuren $C_{18}H_{34}O_2$ von den ungesättigten Fettsäuren $C_{18}H_{32}O_2$ und $C_{18}H_{30}O_2$ bewirken, irrig.

Farbenreactionen fatter Oele stellt H. Kreis (Chemzg. 1904, 956) zusammen.

Fettuntersuchungen. K. Farnsteiner (Z. Unters. 1904, 407) empfiehlt für Refractometer das hunderttheilige Thermometer, das in der Weise abgeändert wird, dass an der Thermometerscala, die die Temperaturen von 22 bis 42° umfasst und zwischen dem 26. und 38.° unterbrochen ist, sich neben der Gradeintheilung rechts eine Correctionscala befindet, für die der Correctionsfactor 0,55 beibehalten wurde.

Zur Glycerinbestimmung in Fetten empfiehlt R. Fanto (Z. angew. 1904, 420) das Jodidverfahren.

Extractöl. Nach P. Wengraf (Chem. Rev. 1904, 5) ist die Zunahme des Unverseifbaren im sog. Extractöl, das zum Spicken dient, auf Mineralöl zurückzuführen, welches durch Zutropfen von Schmieröl, aus mit Mineralöl getränkten Putzlappen u. s. w. in das Extractöl gelangt. Es empfiehlt sich, stets frisch gewaschene Putzlappen zu verwenden, vielleicht auch, die Extractöle mit Kalk zu verseifen und die abgeschiedenen Seifen dann durch Säuren zu zersetzen.

Oelschmierung bespricht C. Schmidt (Riga Indzg. 1904, 258) unter Angabe der Viscosität und des Flammpunktes der russischen Oele.

Untersuchung von Schmierfetten. J. Marcusson (M. Materialpr. 1904, 48) destillirt zur Bestimmung des Wassergehaltes die Probe mit Toluol und misst das übergehende Wasser. Zur Bestimmung der freien Säure werden 10 g Fett mit einer Mischung von Benzin mit 96proc. Alkohol am Rückflusskühler erwärmt, die Lösung wird mit 50proc. Alkohol versetzt und mit Natronlauge bei Gegenwart von Phenolphthalein titirt. Es geht die Wirkung der Natronlauge weiter als zur Bindung der freien Säure. Sobald aber 1 Mol. der Kalkseife zersetzt wird,

löst sich der frei gewordene Kalk in dem 50proc. Alkohol, um sofort den Umschlag hervorzurufen.

Untersuchung von Wollfettölen. Nach J. Marcussen (M. Materialpr. 1904, 96) werden grosse Mengen von Mineralöl durch Erniedrigung der Jodzahl und des Drehungsvermögens der mit Acetanhydrid ausgekochten unverseifbaren Bestandtheile der Wollfettöle zu erkennen sein. Mineralöle haben selten eine Jodzahl über 14 und drehen die Ebene des polarisirten Lichtes wenig oder gar nicht (als höchster Werth $\alpha_D = + 3,1^\circ$). Wird also bei frischem Material die Jodzahl erheblich unter 60 und das Drehungsvermögen unter $+ 18^\circ$ sein, so liegt Verdacht auf Mineralöl vor. — In dem anhydridunlöslichen Antheil der Wollfettöle erkennt man Harzöl 1. an seinem charakteristischen Geruch, 2. an der Erhöhung des spec. Gewichtes (Harzöle 0,97 bis 0,98, Oleintheile 0,905 bis 0,912), 3. an der Erhöhung der Alkohollöslichkeit und 4. durch Bestimmung des Brechungsexponenten der im gleichen Raumtheil kalten 96proc. Alkohols löslichen Theile.

Grundsätze für die Prüfung von Mineralschmierölen. Aufgestellt vom deutschen Verband für die Materialprüfungen der Technik.

A. Hauptprüfungen.

I. Durchsicht.

1. Die Durchsicht der Oele in dünner Schicht ist durch Ablaufenlassen an einer Glasfläche zu bestimmen.

II. Specifisches Gewicht.

2. Das specifische Gewicht kann nur als Kennzeichen für die Klassificirung von Mineralölen bestimmter bekannter Herkunft, sowie als Identitäts- und Vergleichungsprobe dienen. Die Bestimmung dieser Eigenschaft ist beizubehalten.

3. Die Begrenzung des spec. Gewichtes in Rücksicht auf den Gebrauchszweck ist nicht erforderlich. Nur wenn Oele bestimmter Herkunft verlangt werden, sind zur Klassificirung bestimmte Gewichtsgrenzen festzusetzen, die indessen nicht zu eng gezogen werden dürfen.

4. Die Bestimmung des spec. Gewichtes erfolgt je nach Art und Menge des Materials und dem verlangten Genauigkeitsgrad nach dem bekannten Verfahren (amtlich geeichte Aräometer, Pyknometer, Mohr'sche Wage, Aräometer für kleine Oelmengen, Alkoholschwimmverfahren).

5. Als Einheitstemperatur für diese Bestimmung ist $+ 15^\circ$, als Gewichtseinheit Wasser von $+ 4^\circ$ festzuhalten.

III. Consistenz von Cylinderölen und ähnlichen dickflüssigen Oelen bei gewöhnlicher Temperatur.

6. Für betriebstechnische Zwecke genügt die Feststellung der Consistenz im 15 mm weiten Reagensglas bei 30 mm Auffüllung. Eine erste Probe ist im unerhitzten Zustande, eine zweite nach 10 Minuten langem Erhitzen im kochenden Wasserbad zu prüfen. Beide Proben werden unmittelbar nach erfolgter Vorbehandlung 1 Stunde lang im Wasserbad der Beobachtungstemperatur ausgesetzt, welche den praktischen Erfordernissen anzupassen ist. Dann wird durch Umdrehen des Probeglasses die Consistenz ermittelt.

7. Für zolltechnische Zwecke (Feststellung der Tara) ist das jeweilige im Zolltarif vorgeschriebene Verfahren anzuwenden. Nach dem zur Zeit vorgeschriebenen Verfahren ist ein kalibriertes Standglas von 40 mm lichter Weite und 60 mm Höhe bis zu 30 mm mit Oel zu füllen. Ist die Oberfläche des 1 Stunde

auf $+15^{\circ}$ gehaltenen Oeles nach 2 Minuten langem Umkehren des Glases unverändert, so ist das Oel als salbenartig, sonst als flüssig zu bezeichnen.

8. Auch bei diesen Versuchen empfiehlt es sich, eine erste Probe im ursprünglichen Zustande, eine zweite nach dem Erhitzen des Oeles im kochenden Wasserbad zu prüfen.

IV. Flüssigkeitsgrad.

9. Die Bezeichnung „Flüssigkeitsgrad“ (Viscosität) und die bisherige zahlenmässige Ausdrucksweise sind beizubehalten.

10. Die Benutzung des Engler'schen Apparates ist beizubehalten.

11. Die Abkürzung der Versuchsdauer bei Benutzung des Engler'schen Apparates durch Bestimmung der Ausflusszeiten von 50 und 100 cc ist zulässig für dickflüssige Oele, für dünnflüssigere Oele aber nur als Controlversuch gegenüber der Ausflusszeit von 200 cc. Bei Mangel an genügenden Oelmengen kann man auch mit kleineren Einfüllungen als 240 cc arbeiten und durch Benutzung von Verhältnisszahlen die Ausflusszeit von 200 cc berechnen. Geschieht dies, so ist die eingefüllte Oelmenge im Prüfungsbericht anzugeben.

12. Die Ausführung der Bestimmungen bei $+20$ und 50° für Maschinen- und Eisenbahnöle bei 100 und 150 oder 180° für Cylinderöle ist zu billigen.

13. Zur Entfernung zufälliger Verunreinigungen sind die Oele vor den Versuchen durch ein Sieb von $\frac{1}{2}$ mm Maschenweite zu giessen. Sehr dicke Oele sind hierzu schwach zu erwärmen.

14. Ueber den Rückstandsbefund ist ein Vermerk in den Prüfungsbericht aufzunehmen. Bei allen Bestimmungen des Flüssigkeitsgrades ist auch vor und nach dem Versuch die obere Mündung des Ausflussröhrchens auf das Vorhandensein etwaiger Verunreinigungen (insbesondere Gewebefasern) zu untersuchen.

15. Wasserhaltige Oele sind vor den Versuchen entweder durch Schütteln mit Chlorcalcium und Filtriren durch trockenes Filter oder durch vorsichtiges Erwärmen auf 110° in offener Schale bis zum ruhigen Fliessen zu entwässern. Mit dem entwässerten Oel ist eine Controlbestimmung auszuführen.

V. Verhalten flüssiger Schmieröle in der Kälte.

16. Die Ermittlung des Kältepunktes ist im Rahmen der in dieser Hinsicht von den Verbrauchern gestellten Anforderungen durchzuführen.

17. Für die bestehenden Vorrichtungen zur Kältepunktsbestimmungen sind zur Zeit keine Aenderungen vorgeschlagen.

18. Bei der zahlenmässigen Vergleichung des Fliessvermögens durch das U-Rohrverfahren sind also 6 mm Rohrweite, 50 mm Wasserdruck, 1 Minute lange Druckeinwirkung, sowie 10 mm Minimalaufstieg beizubehalten.

19. Vorbehandlung der Proben: Zur Berücksichtigung der durch Temperatureinflüsse bedingten Aenderungen des Kältepunktes sind die Proben (je zwei Einzelversuche) nicht nur im Anlieferungszustand, sondern auch nach 10 Minuten langem Erhitzen auf etwa 50° zu prüfen. Bei dem im erhitzten Zustand geprüften Oel ist die Prüfung zu wiederholen, wenn das Oel bei der ersten Prüfung genügt hat.

20. Nach jeder Vorbehandlung soll das im U-Rohr befindliche Oel $\frac{1}{2}$ Stunde lang in Wasser von 20° verbleiben, ehe es der erneuten Prüfung unterzogen wird.

21. Alle Vorbehandlungen erfolgen im U-Rohr.

22. Mechanisch verunreinigte oder wasserhaltige Oele sind wie unter IV: 13. und 15. vorgeschrieben zu reinigen.

23. Die erwähnten Vorbehandlungen (19.) sind thunlichst auch bei den Kälteprüfungen im Reagensglas oder bei der Auslaufprobe aus 5 mm weitem und 30 mm langem Rohr vorzunehmen.

24. Die Prüfung der U-Röhren auf gleichmässige Weite durch amtliche Versuchsanstalten, z. B. die Charlottenburger Königl. mechanisch-technische Prüfungs- und Versuchsanstalt oder die Grossherzogl. Badische chemisch-technische Prüfungs- und Versuchsstation ist erwünscht.

VI. Flammpunkt.

25. Die Festsetzung einer Minimalgrenze für den Flammpunkt ist für Eisenbahnöle, Maschinenöle, Cylinderöle u. s. w. erwünscht, um das Schmieröl in einfacher Weise als frei von leichtflüchtigen Oelen und nicht feuergefährlich zu kennzeichnen, ferner zum Identitätsnachweis, und weil der Flammpunkt bis zu einem gewissen Grade mit wesentlichen Eigenschaften der Oele zusammenhängt. Die Höhe dieser Grenzen ist für die verschiedenen Sorten von Oelen nach Maassgabe der besonderen Betriebsbedürfnisse festzusetzen.

26. In allen Fällen, in denen es sich um Erzielung möglichst grosser Genauigkeit handelt, ist der Pensky-Martens'sche Apparat, in anderen Fällen auch der offene Tiegel zu benutzen.

27. Mit dem Ergebniss ist jedesmal anzuführen, welcher Apparat benutzt worden ist.

VII. Chemische Prüfungen.

a) Freie Säure.

28. Versuchsausführung. Die bestehenden Verfahren zur Bestimmung der freien Säure in Schmierölen sind beizubehalten. Mineralsäuren sind im wässrigen Auszuge von etwa 100 g Oel zu bestimmen. Organische Säuren sind bei hellen Oelen in der alkoholisch-ätherischen Lösung von 10 cc Oel, bei dunklen Oelen im absolut alkoholischen Auszug der entsprechenden Oelmenge titrimetrisch mit wässriger oder alkoholischer $\frac{1}{10}$ -n. Lauge zu bestimmen.

29. Als Einheit für den Säuregehalt soll die bislang im Verkehr mit Mineralschmierölen übliche Einheit „Schwefelsäureanhydrid“ beibehalten werden. Für Veröffentlichungen empfiehlt es sich, die „Säurezahl“ beizufügen.

b) Löslichkeit in Benzin und Benzol.

30. Die Bestimmung der Löslichkeit heller Oele in Benzin oder Benzol ist im Allgemeinen entbehrlich. Nur wenn Trübungen zweifelhafter Beschaffenheit vorliegen, wird eine solche Prüfung nöthig.

31. Dunkle Oele sollen in Benzol völlig löslich sein.

32. Zur Ermittlung des Asphaltgehaltes dient die Bestimmung der Löslichkeit in reinem Petroleumbenzin. Das Benzin soll das spec. Gewicht 0,69 bis 0,71 bei $+15^{\circ}$ und die äussersten Siedegrenzen 65 bis 95° haben. Die Auflösung soll für qualitative Versuche im Reagensglas von 15 bis 20 mm Weite im Verhältniss von 1 Raumtheil Oel zu 40 Raumtheilen Benzin erfolgen. Nach 24stündigem Stehen unter Ausschluss directen Sonnenlichtes soll beobachtet werden, ob sich Niederschlag gebildet hat. Bei positivem Ausfall der qualitativen Probe wird die quantitative Bestimmung mit 5 g Oel unter sonst gleichen Bedingungen wie bei der qualitativen Prüfung ausgeführt.

33. In den Oelen nicht gelöste Asphaltstoffe dürfen im Allgemeinen nicht zugegen sein. Die Gegenwart solcher Stoffe kann durch Bestimmung des Asphaltgehaltes im filtrirten und nichtfiltrirten Oel ermittelt werden.

34. Die Festsetzung der Grenzzahlen für den Asphaltgehalt ist den Verbrauchszwecken anzupassen.

c) Nachweis von fettem Oel.

35. Fettiges Oel wird qualitativ durch $\frac{1}{4}$ stündiges Erhitzen von 3 bis 4 cc des zu prüfenden Oeles im Paraffinbad auf etwa 240° mit einem Stückchen Natriumhydroxyd nachgewiesen. Nach der Abkühlung auf Zimmerwärme zeigen die Oele bei Gegenwart von fettem Oel Gelatiniren oder Seifenschaum oder beide Erscheinungen. Der Seifenschaum ist bei Cylinderölen, welche an sich schon bei Zimmerwärme salbenartig sind, das entscheidende Merkmal für die Gegenwart des fetten Oeles.

36. Quantitativ wird fettes Oel je nach der ungefähren Menge des vorhandenen Fettes und dem verlangten Genauigkeitsgrad der Bestimmung durch Ermittlung der Verseifungszahl oder gewichtsanalytisch nach Spitz und Hönig bestimmt.

d) Nachweis von Harzöl.

37. Zur Prüfung auf Harzöl wird eine kleine Probe des Oeles (5 cc) stark mit Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,62 geschüttelt. Wenn nach Trennung der Schichten nur Gelb- bis Braunfärbung, nicht aber die dem Harzöl eigenthümliche Rothfärbung der Säureschicht eintritt, ist das Oel harzölfrei. Bei eingetretener rother oder zweifelhafter dunkler Färbung der Säure ist das Oel nach den bekannten quantitativen Verfahren (Storch'sche Extraction mit 96proc. Alkohol, Polarisation u. s. w.) näher auf den Gehalt an Harzöl zu prüfen. Das hohe spec. Gewicht des Harzöles (über 0,970 bei 15°) und seine grosse oder vollständige Löslichkeit in absolutem Alkohol lassen das Oel leicht im Mineralöl erkennen.

e) Wassergehalt.

38. Der Wassergehalt der Oele ist nur dann quantitativ zu bestimmen, wenn die qualitative Probe merklichen Wassergehalt erkennen liess. Bei Oelen, die unter 240° im Pensky'schen Apparat entflammen, erfolgt die Bestimmung so, dass die Gewichtsverluste gewogener, etwa gleich grosser Mengen (je 10 bis 15 g) des ursprünglichen und des entwässerten Oeles beim Erhitzen in Glasschalen auf kochendem Wasserbade bis zum Verschwinden jeglicher Schaumbildung bestimmt werden. Aus dem Unterschiede der Gewichtsverluste beider Proben ist der Gehalt an Wasser im ursprünglichen Oel zu berechnen. Die Entwässerung des Oeles vor dem Erhitzen geschieht durch Schütteln des schwach erhitzten Oeles im Erlmeyerkolben mit Chlorcalcium und nachheriges Filtriren auf trockenem Filter.

f) Alkalien und Salze.

39. Alkalien und Salze werden in dem nach Satz 28 gewonnenen wässrigen Auszuge der Oele in bekannter Weise nachgewiesen.

g) Laugenprobe.

40. Die Laugenprobe dient zur Prüfung auf naphtensaure, im Oel gelöste Salze; sie erfolgt unter Schütteln gleicher Raumtheile Oel und Natronlauge von 3° Bé. Nach dem Schütteln mit der Lauge darf sich bei salzfreien Oelen keine Emulsion an der Trennungsschicht von Oel und Lauge zeigen.

B. Ergänzende Prüfungen.

I. Brennpunkt.

41. Die Bestimmung des Brennpunktes ist im Allgemeinen bei Schmierölen neben der Flammpunktsbestimmung entbehrlich. Jedoch empfiehlt es sich, in besonderen Fällen, z. B. bei auffällig niedrigem Flammpunkt und bei Fragen der Feuergefährlichkeit, auch den Brennpunkt zu bestimmen.

42. Die Bestimmung erfolgt in offenen, 4 cm weiten und 4 cm hohen Porzellantiegeln auf flacher Sandbadschale. Die Tiegel sind zur Hälfte in Sand einzubetten. Das Erhitzen soll stetig erfolgen und etwa 4° in der Minute, im äussersten Falle 6° in der Minute betragen.

II. Destillationsprobe.

43. Die Destillationsprobe ist bei der technischen Prüfung der Schmieröle nur dann vorzunehmen, wenn bei auffällig niedrigem Flammpunkt der Verdacht auf Gegenwart leichter Oele vorliegt und deren Kennzeichnung erforderlich ist.

44. Die Destillationsprobe ist bei zolltechnischen Prüfungen zur Klassificirung des zu prüfenden Materials anzuwenden (s. Centralblatt für das Deutsche Reich 1898 S. 279).

45. Die Destillationsprobe soll im Allgemeinen im Engler'schen Glaskolben mit 100 cc Oel und Kühlung durch Metallrohr (Verhandlungen des Vereins für Gewerbefleiss 1887) vorgenommen werden. Die Erhitzung des Oeles soll nicht über 320° hinausgehen.

46. Für zolltechnische Prüfungen ist zur Zeit ein Apparat (Centralblatt für das Deutsche Reich 1898, 279) amtlich vorgeschrieben.

III. Bestimmung der Verdampfungsmenge.

47. Die Bestimmung der Verdampfungsmenge beim Erhitzen der Oele im offenen Gefäss (Porzellantiegel) ist nur ausnahmsweise erforderlich, nämlich um in besonderen Fällen die Verdampfbarkeit von solchen Oelen zu vergleichen, welche bei Heissdampf- und Hochdruckmaschinen zu hocherhitzten Oelbädern u. dgl. Verwendung finden.

48. Die Bestimmung soll in 4 cm weiten und 4 cm hohen Porzellantieglern erfolgen. Die Tiegel sollen im Sandbad, zur Hälfte in dieses eingehüllt, auf die in Frage kommende Temperatur erhitzt werden. Zu den Versuchen ist stets ein Vergleichsöl heranzuziehen und die Erhitzung ist bei den Vergleichsversuchen gleich schnell (20 oder 30 Minuten) zu bewirken. Es sind stets zwei Versuche auszuführen, aus deren Ergebnissen das Mittel zu ziehen ist.

IV. Paraffingehalt.

49. Die Bestimmung des Paraffingehaltes kann im Allgemeinen bei Schmierölprüfungen entbehrt werden. In besonderen Fällen, z. B. bei Prüfung der Herkunft von Oelen, in Streitfällen u. s. w., kann das Alkohol-Aetherverfahren von Hold e zur Paraffinbestimmung benutzt werden.

Zu vorstehenden Grundsätzen, welche im Jahre 1900 durch die Hauptversammlung des deutschen Verbandes in Rüdeshelm genehmigt worden sind, haben sich im Laufe der Zeit mit Rücksicht auf neuere Erfahrungen im Laboratorium und in Beachtung der gesteigerten Anforderungen der Industrie, sowie der Eisenbahnbetriebe mehrfache Ergänzungen bez. Abänderungen als nothwendig erwiesen; dieselben sind nachfolgend zusammengestellt:

a) Bei A IV, Absatz 12: Flüssigkeitsgrad soll es gemäss Beschluss künftig heissen:

Die Ausführung der Bestimmungen bei + 20 und 50° für Maschinen- und Eisenbahnöle ist zu billigen; bei Cylinderölen wären die Versuche im Allgemeinen bei 50 und 100°, nur in besonderen Fällen bei höheren Temperaturen vorzunehmen.

b) Zu A VII, Absatz 29: Freie Säure wurde beschlossen, dafür zu wirken, dass als Einheit statt „Schwefelsäureanhydrid“ allgemein „Säuregehalt“ eingeführt werde.

c) Zu A VII, Absatz 30 bis 34: Löslichkeit in Benzin-Benzol wurde beschlossen, die in Benzin- und Alkoholäther unlöslichen Theile nicht als Asphalt oder Asphaltpech, sondern allgemein als „asphaltartige Stoffe“ zu bezeichnen.

Betreffs der Löslichkeit der Schmieröle in Benzin (Absatz 32) wurde es als dringend nothwendig erachtet, die Grenzen für das spec. Gewicht des zur Bestimmung der asphaltartigen Stoffe benötigten Benzins enger als bisher üblich zu ziehen. Es wurde der Beschluss gefasst, mit irgend einer leistungsfähigen Firma in Verbindung zu treten und dieselbe zu veranlassen, dass sie ein an ungesättigten Kohlenwasserstoffen möglichst freies, einheitlich zusammengesetztes Benzin vom spec. Gewicht 0,695 bis 0,700 stets in so grossen Mengen vorrätig hält, dass damit alle in Betracht kommenden Verbrauchsstellen versorgt werden können.

In weiterer Ergänzung von Absatz 30 bis 34 wurde noch Folgendes beschlossen. Die in der Praxis vielfach gebräuchliche Bestimmung der asphaltartigen Stoffe durch Alkoholäther soll vorzugsweise als Vergleichs- und Identitätsbestimmung dienen. Bei Vornahme von drei Einzelversuchen sollen hierbei Fehlergrenzen bis zu 0,5 Proc. gegenüber dem Mittelwerthe zugelassen werden. Bezüglich der Verwendung von Amylalkohol statt Alkoholäther sollen weitere Versuche abgewartet werden.

d) ad A VII, Absatz 35: Nachweis an fettem Oel hinter Natriumhydroxyd ist einzufügen „oder metallisches Natrium“.

e) ad A VII, Absatz 37: Nachweis an Harzöl.

Diese Bestimmung soll dahin erweitert werden, dass bei der Prüfung auf Harzöl neben der Behandlung mit Schwefelsäure 1,62 auch noch eine kleine Probe des zu untersuchenden Oeles mit Essigsäureanhydrid geschüttelt und dann mit einem Tropfen Schwefelsäure 1,53 versetzt wird. Violettfärbung weist sicher auf die Anwesenheit von Harzöl hin.

Der jetzige dritte Satz bei Absatz 37 müsste dann lauten: bei eingetretener Färbung der Säure ist das Oel u. s. w.

f) ad A VII, Absatz 39: Alkalien und Salze; hier wäre ergänzend beizufügen:

Naphtensalze werden in dem nach Absatz 28 genommenen Auszug der Oele und durch directe Veraschung ermittelt. (Vgl. Z. angew. 1904, 1577.)

Fettsäuren, Seife, Glycerin.

Verfahren zur Spaltung von Fettsäureestern in Fettsäuren und Alkohole der Vereinigten Chemischen Werke (D. R. P. Nr. 147 757). Anstatt freier Säuren (J. 1903, 556) werden der Fetemulsion saure Salze zugesetzt.

Vorrichtung zur Spaltung von Fetten. Nach F. Perrelet und K. Becker (D. R. P. Nr. 155 542) wird das zu spaltende Fett in einem geeigneten Behälter stark erhitzt und in diesem in den flüssigen

Fig. 64.

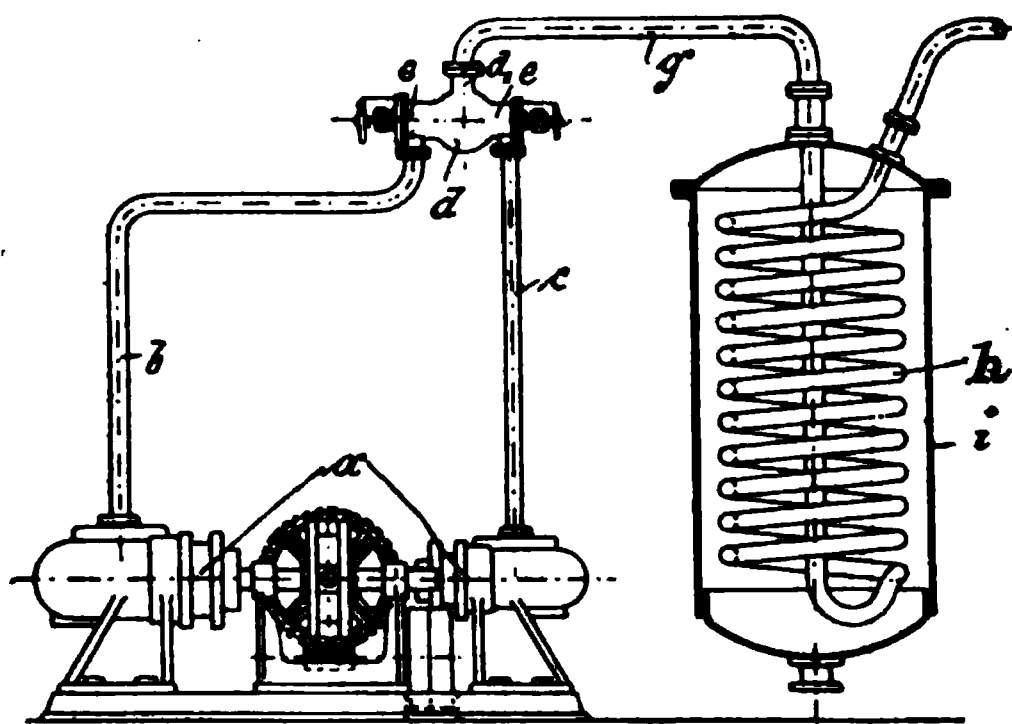
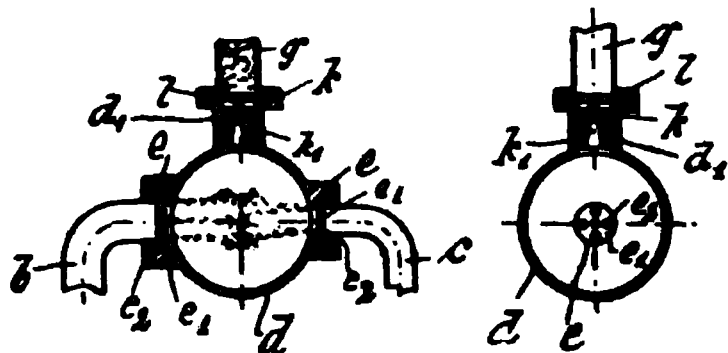


Fig. 65.



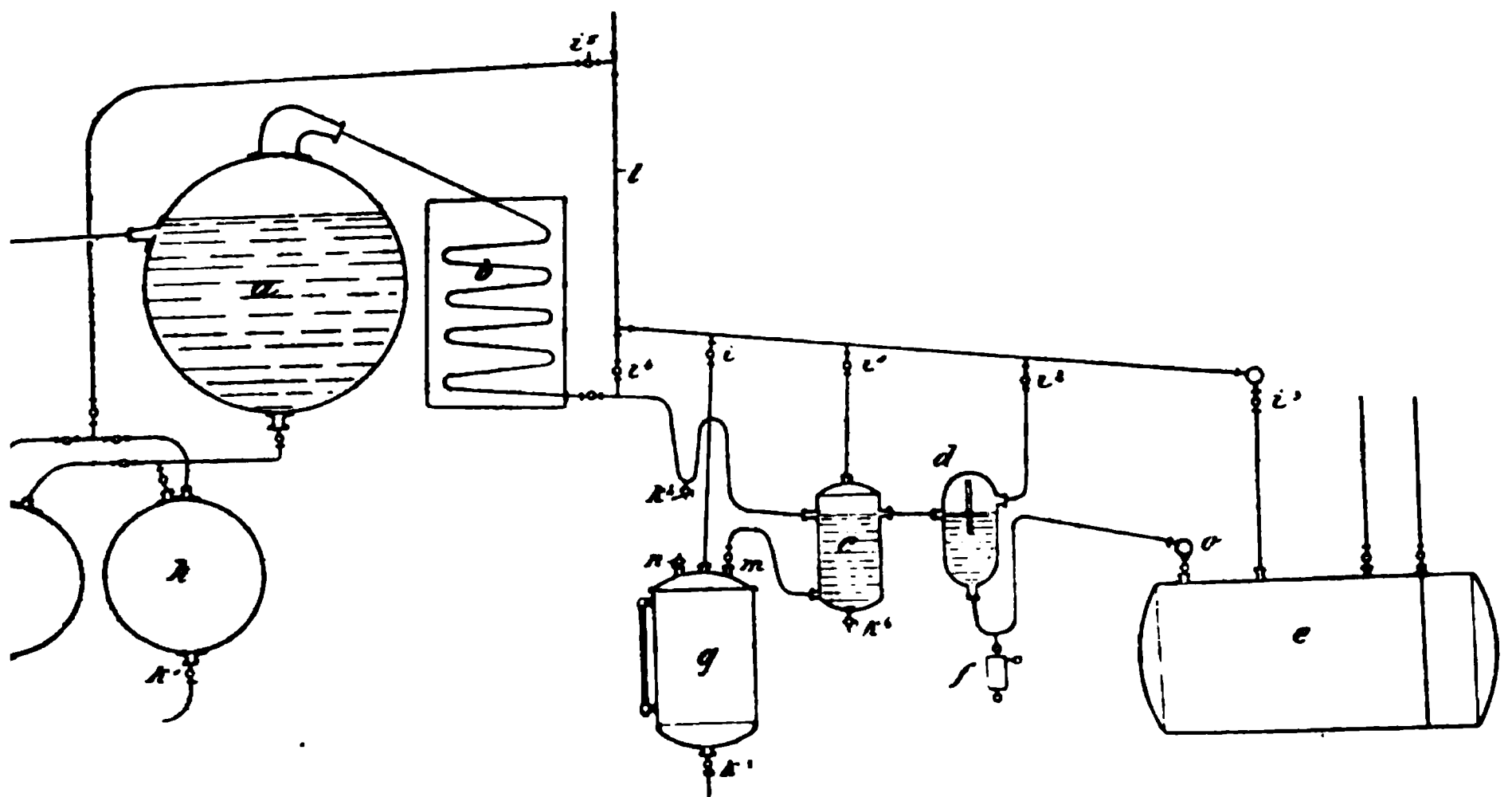
Zustand übergeführt; in gleicher Weise wird das zu verwendende Spaltungsmittel in einem besonderen, von dem ersten getrennten Behälter einer Erhitzung unterworfen. Durch die Doppelpumpe *a* (Fig. 64 u. 65) werden Fett und Spaltungsmittel aus ihren Behältern angesaugt und in getrennten Röhren *b* und *c* nach dem Mischraum *d* gedrückt. Bevor das Fett und das Spaltungsmittel in diesen Mischraum gelangen, kann man sie durch eine in jede Rohrleitung eingeschaltete Rohrschlange treiben, die in einen mittels Dampf geheizten Raum eingebaut ist, um dadurch sowohl das Fett als auch das betreffende Spaltungs-

mittel einer erneuten bez. weiteren Erhitzung zu unterwerfen. Die Düsen *e* stehen in dem Mischraum einander gegenüber, so dass die Fett- und Spal-

tungsmittelstrahlen in Folge des durch die Pumpe *a* erzeugten Druckes sehr heftig aufeinander prallen und sich gegenseitig vollkommen durchdringen, wodurch eine sehr innige Vermischung der beiden Reaktionsmittel erzielt wird. Bei der in der Fig. 65 dargestellten Ausführungsform besteht die Düse *e* aus einer kreisrunden, mit mehreren Durchströmöffnungen *e₂* versehenen Scheibe *e₁*. Durch diese wird das zuströmende Fett und Spaltungsmittel in mehrere einzelne Strahlen zerlegt, die gegeneinander geführt werden. Das Gemisch tritt aus dem Raume *d* aus und gelangt durch das Rohr *g* in eine Rohrschlange *h*, welche in einem geschlossenen, durch Dampf geheizten Behälter *i* eingebaut ist. Vorher muss das Gemisch die schraubenförmigen Gänge *k₁* eines in den Auslassstutzen *d₁* des Raumes *d* eingebauten Einsatzes *k* durchziehen, wodurch es in eine kreisende Bewegung versetzt wird. Diese bedingt ein weiteres sehr inniges Vermischen der einzelnen Theilchen des Reaktionsgemisches. Um nun eine noch vollkommenere Mischung zu erzielen, wird das Gemisch schliesslich durch eine unmittelbar über dem Einsatz *k* angeordnete Düsenscheibe *l* getrieben und durch diese nochmals fein zerstäubt. Dadurch, dass das Reaktionsgemisch nun noch durch die stark erhitzte Rohrschlange *h* hindurchgetrieben wird, gelangen auch noch die etwaigen letzten Spuren von unzersetztem Fett zur Zersetzung.

Zur ununterbrochenen Destillation von Fetten, Oelen und Theeren unter beliebig hohem Vacuum ist nach G. Bokelberg und J. Sachse (D. R. P. Nr. 154 755) bei ununterbrochenem Zufluss des zu destillirenden Materials zugleich ein ununterbrochener Ablauf sowohl der Destillate als auch der Destillationsrückstände ermöglicht. Die durch Erhitzen in der unter Vacuum gehaltenen Blase *a* (Fig. 66)

Fig. 66.



entwickelten Dämpfe einschliesslich der etwa der Blase zugeführten überhitzten Wasserdämpfe gelangen zunächst, wie gebräuchlich, in den Kühler *b*. Unmittelbar hinter dem Kühler werden die Gase und die nicht condensirten Wasserdämpfe durch ein nach der Vacuumpumpe führendes Rohr *l* mit Regulirhahn *i*⁴ abgesogen, wobei gleichzeitig das Vacuum in der Blase hergestellt wird. Da die Ablauftemperatur der Destillate so hoch gehalten werden kann, dass bei dem zur Verwendung gelangenden entsprechend hohen Vacuum wohl ein Condensiren der Oeldämpfe, nicht aber der mitgeführten Wasserdämpfe eintreten kann, so werden diese Dämpfe vollständig von dem Destillat getrennt. Die condensirten Oeldämpfe sowie etwa noch mitgeführte wenige Wassertheilchen gelangen dann zunächst in die bekannte, hier unter gleichem Vacuum gehaltene Florentiner Flasche *c*, wobei die Wassertheilchen in den ebenfalls unter Vacuum gehaltenen Wassersammler *g* abfliessen. Dieser kann von Zeit zu Zeit nach Bedarf durch einen Ablasshahn *k*³ entleert werden, wobei der Hahn *m* während der Dauer des Ablaufens des angesammelten Wassers geschlossen und ein Lufthahn *n* geöffnet wird. Wird ein zweiter Wassersammler angeschlossen, so wird die ihn mit der Florentiner Flasche verbindende Leitung während des Entleerens des anderen Sammlers geöffnet, so dass das Vacuum in einem der Wassersammler erhalten bleibt und der Ablauf aus der Florentiner Flasche ununterbrochen fort dauert. Aus der Flasche *c* gelangt das Destillat in den zur Beobachtung der Destillate eingeschalteten, ebenfalls unter Vacuum gehaltenen Schaukörper *d*. In demselben befindet sich ein Aräometer zur Beobachtung des spec. Gewichtes der Destillate, die nach Maassgabe des Ergebnisses dieser Beobachtung auf die Sammelmontejus *e* vertheilt werden. Aus diesen ebenfalls unter Vacuum gehaltenen Montejus, von denen mindestens zwei vorhanden sind, um ein abwechselndes Füllen und Entleeren zu ermöglichen, werden die Destillate nach den Reinigern oder besonderen Behältern gedrückt, was in bekannter Weise bei geschlossenem Einlassventil *o* geschieht. Während der Entleerung des einen Montejus tritt das Destillat in das zweite Sammelmontejus, dessen Einlassventil zu diesem Zweck geöffnet wird, so dass das jeweils sich füllende Montejus unter Vacuum steht. Der Prober *f* gestattet in bekannter Weise eine Entnahme der Destillatprobe. Die Residuen der ununterbrochen der Blase zugeführten Oele oder Fette fliessen am Boden der Blase ständig ab in einen der beiden Residuenbehälter *h h*, die ebenso wie die Destillatsammelgefässe unter Vacuum gehalten und wechselweise gefüllt und entleert werden.

Zur Darstellung von Stearolacton aus Oelsäure, Isoölsäure, Elaïdinsäure, Sulfostearinsäure und Oxystearinsäure durch Behandlung mit Schwefelsäure lässt A. Shukoff (D. R. P. Nr. 150 798) die Schwefelsäure in Menge von wenigstens 1 Mol. wasserfreier Säure auf jedes Molecül umzuwandelnder Oelsäure bei Temperaturen zwischen 60° und 90° einwirken. 4914 k Oelsäure werden mit 1965,6 k Schwefelsäure von 64° B. gemischt, das Gemisch wird etwa 12 Stunden lang

auf 70 bis 80° erwärmt und dann wiederholt mit heissem Wasser ausgewaschen, u. U. unter Zuhilfenahme von Natriumsulfat, um Emulgierung zu verhüten. Das gleiche Stearolaeton, welches durch diese Behandlung aus Oelsäure gewonnen wird, erhält man auch, wenn man die Oelsäure durch Isoölsäure ersetzt, oder durch Elaïdinsäure, oder durch die bei Behandlung von Oelsäure mit Schwefelsäure bei niederer Temperatur erhaltenen Sulfostearinsäuren und die durch Kochen dieser mit Wasser entstehenden Oxystearinsäuren, oder durch Gemische der Oelsäuren mit anderen Fettsäuren, insbesondere die bei der technischen Zerlegung der Oele und Fette erhaltenen Fettsäuren (Talgfettsäuren, Knochenfettsäuren, Palmölfettsäuren u. dgl.).

Ueberführung von Oelsäure und ölsäurehaltigen Fettsäuren in feste Fettsäuren mittels Schwefelsäure. Nach K. Hartl (D.R.P. Nr. 148 062) zerfällt die durch die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Oelsäure entstandene Oxystearinsäure wieder bei der üblichen nachfolgenden Destillation in Isoölsäure und flüssige Oelsäure. Dieser Nachtheil wird dadurch vermieden, dass die genannten Rohmaterialien zunächst der Destillation mit überhitztem Wasserdampf unterworfen und dann erst in üblicher Weise mit concentrirter Schwefelsäure behandelt werden.

Der Apparat zur Ueberführung von Oelsäure in feste Producte durch Schwefelsäure von M. David (Chem. Rev. 1904, 100) gestattet bei Temperaturen unter 20 bis 30° zu arbeiten, wodurch etwa 20 Proc. vom Gewicht der Oelsäure an festen Producten erhalten werden. Die flüssigen, mit Wasser ausgekochten Filtrate scheiden bei — 1 bis — 2° nochmals feste krystallinische Massen aus. Dunkle Filtrate können durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf in helle Oelsäure verwandelt werden.

Gewinnung von Stearin aus Fettsäuren. Nach P. Pastrovich (Chem. Rev. 1904, 1) löst Spiritus von 0,872 bis 0,885 spec. Gew. bei 15° (65 bis 70 Proc.) das gleiche Volumen Oelsäure, dagegen sehr wenig Stearinsäure. Auf 1 Th. Fettsäuregemisch wurden 2½ bis 3 Th. Spiritus verwendet, nach etwa 12stündigem Stehen die Masse durch die Filterpresse getrieben und der Pressrückstand schliesslich noch mit Spiritus ausgewaschen. Die Ausbeute an Stearin betrug 80 bis 90 Proc. von der theoretischen.

Fermentative Fettspaltung. Nach E. Hoyer (Seifenf. 23, 1093) wurde entschälter und gemahlener Ricinussamen zu 6,6 Proc. vom Oel oder Fett angewendet und zunächst mit 0,1 bis 0,2 vom auf 20 bis 40° erhitzten Fette und mit essigsaurem Wasser innigst vermischt. Gleichzeitig vermischte man die Hauptmasse des Fettes bei gleicher Temperatur mit dem sauren Wasser bis zur Emulsionsbildung und fügte hierauf das fermenthaltige Gemisch hinzu. Nach 20 bis 24 Stunden ruhigen Stehens erhitze man durch directen Dampf unter Rühren bis 80° und fügte die berechnete Menge an verdünnter Schwefelsäure hinzu. Es trat sofortige Scheidung ein: zu oberst die Fettsäuren,

zu unterst Glycerinwasser und Absatz der Samenreste, dazwischen die aus Samentheilen, Glycerinmasse und Fettsäuren bestehende emulsive Mittelschicht. Die Fettsäuren sowohl wie die Mittelschicht werden in heissem Wasser gewaschen, um so einerseits noch Glycerinwasser, andererseits Fettsäuren zu gewinnen. Der Rest der Mittelschicht musste verseift und die Seife ausgesalzt werden. Die weitgehendste Spaltung zeigte Leinöl (93 Proc.), die schwächste Cocosöl (85 Proc.). Der Ertrag an Fettsäuren war etwa 100 Proc. vom Fettgewicht, weil die Säuren des Ricinusöls aus den Samen sich addiren.

Samen mit Fett spaltendem Enzym. Nach S. Fokin (Chem. Rev. 1904, 30) beweist eine Spaltung der Fette bis zu 16 Proc. noch nicht einen Enzymgehalt der Samen; vielmehr muss man die Abhängigkeit der Ausbeute an Fettsäuren vom Gehalte des Samens an Ferment nachweisen können. So z. B. haben 20 bis 30 Th. Linaria-samen auf 100 Th. Oel dieselbe Wirksamkeit wie 4 bis 5 Th. Ricinus-samen.

Zur Herstellung von activen Sauerstoff entwickelnden Seifen wird nach H. Giessler und H. Baur (D. R. P. Nr. 149 835) Seife mit einem Alkali- oder Ammoniumsalz der Uebersäuren des Bors oder Kohlenstoffes gemischt.

Zur Herstellung von Spiritusseife werden nach A. Wolff (D. R. P. Nr. 149 793) in hochprocentigem Spiritus 6 bis 20 Proc. Natronseife gelöst.

Herstellung einer unlöslichen Seife, deren Beschaffenheit eine leichte Abscheidung des Glycerins ermöglicht. Nach P. Kriebitz (D. R. P. Nr. 155 108) wird das aus Neutralfett und einem Metallhydroxyd, z. B. Kalkmilch, bestehende Gemisch zum Sieden gebracht und hierauf bei abgestelltem Feuer mehrere Stunden gedeckt stehen gelassen.

Vorrichtung zum Vorschieben von Seifenstücken aus einem Füllschacht in die Prägeform und zum Entfernen der geprägten Stücke aus der Form von W. Rivoir (D. R. P. Nr. 147 863).

Die Theorie der Verseifung nach der Ionenreaction bespricht F. Goldschmidt (Z. Elektr. 1904, 221), desgl. die Theorie der Waschwirkung der Seifenlösungen (das. S. 834). Die Seife setzt die Oberflächenspannung des Wassers so herab, dass die Summe zweier Spannungen kleiner als die dritte wird, also Ausbreitung eintreten muss. Dieses Ausbreitungsvermögen setzt die Seifenlösung auch in den Stand, in die capillaren Ritzen und Hohlräume organischer Gewebe, wie der Haut, einzudringen. Die Luft wird aus diesen Capillarräumen verdrängt, das imbibirte Gewebe der Cuticula wird erweicht und „dadurch gleichsam aufgeschlossen“. Von besonderer Wichtigkeit ist auch das Verhalten der Seifenlösungen gegen schleimige und gallertartige Substanzen. Derartige Substanzen bewirken das Antrocknen von Schmutztheilen, Bakterien, Sporen. Es ist daher von grösster Bedeutung, dass derartige Substanzen durch Seifenlösungen schnell erweicht und abspülbar gemacht werden. Nachdem die Seifenlösung durch Benetzung

die Schmutzpartikel u. s. w. von der Fläche, an der sie haften, befreit und sie dadurch transportabel gemacht hat, wird durch die Schaumbildung ein Mittel zu ihrer Fortschaffung erzeugt. Die den Schaum bildenden Seifenblasen sind durch ihre Oberflächenspannung befähigt, diese Theilchen auf ihrer Oberfläche zu tragen, bez. sie in derselben festzuhalten. So sind die Seifenblasen die Transporteure, welche die Schmutztheilchen aus den Hohlräumen und Rissen der Haut herausbefördern, so dass dieselben nun mit Leichtigkeit abspülbar sind.

Herstellung kieselensäurehaltiger Seifen. Nach C. Stiepel (Seifenf. 1904, 225) kann man Fett- und Harzsäuren durch eine mit Aetznatron versetzte Wasserglaslösung unter schnellem Rühren bei gelinder Wärme zu einem formbaren Seifenleim umwandeln, der eine feste und gut pressbare Seife ergab. Natürlich enthält die Leimseife auch die Kieselsäure des Wasserglases, eignet sich aber gerade deshalb zur Reinigung gröblich beschmutzter Gegenstände, auch der Hände nach schmutzigen Arbeiten u. s. w. In gleicher Weise lassen sich auch Schmierseifen, Waschpulver u. s. w. herstellen.

Das Reinigungsvermögen einer Seife ist nach H. W. Hillyer (J. Amer. 25, 1256) abhängig von ihrem Gehalt an fettsaurem Alkali. Darnach gibt die Anzahl der Tropfen, welche eine Seifenlösung beim Austritt aus einer Capillarpipette in ein Oel bildet, ein Maass für die Concentration der Seifenlösung, bez. für die Concentration der Lösung an fettsaurem Alkali.

Die Bestimmung von Aetznatron und Soda in Seifen bespricht P. Heermann (Chemzg. 1904, 60 u. 702), O. Schmatolla (das. S. 212 u. 711) die Bestimmung der freien Alkalis in Seifen.

Scheidetrichter mit Bürette für Seifenanalysen beschreibt E. Donath (Chem. Rev. 1903 Heft 5).

Firnisse, Anstriche.

Apparat zum Entfärben, Bleichen oder Raffiniren und Eindicken von trocknenden Oelen bis zu beliebigem Grade (ohne Zusatz irgendwelcher Trockenstoffe oder Chemikalien) durch Einführung von Luft unter Anwendung von in entgegengesetzter Richtung sich drehenden Rührflügeln. Nach S. Lewiak (D. R. P. Nr. 154 091) ragen die mit Löchern versehenen Rührschaufeln abwechselnd von der Welle des Mischwerkes nach aussen und von einem um diese Welle in entgegengesetzter Richtung sich drehenden Rahmen nach innen, so dass bei der Drehung die Wellenschaufeln zweckmässig in Wechselordnung mit den Rahmenschaufeln folgen.

Ein Firnissersatz aus Harzöl wird nach R. Blume (D. R. P. Nr. 154 219) erhalten, indem man Harzöl mit schwer oder nicht trocknenden Oelen, vornehmlich Ricinusöl und Mandelöl, und ausserdem mit Brauerpech versetzt, zum Zweck, den Firniss leicht trocknend und beim schwachen Erwärmen nicht klebend zu machen.

Als Anstrich-, Imprägnierungsmittel bez. als Desinfectionsmittel zu verwendende Metallseifenlösungen werden nach G. A. Raupenstrach (D. R. P. Nr. 148794 u. 148795) erhalten, indem man Lösungen von Seifen der Alkalien (Alkali- oder Ammoniumseifen) bez. von Gemischen zweier oder mehrerer derartiger Seifen in Phenolen, Kresolen, rohen Carbonsäuren u. dgl. mit einer wässrigen Metallsalzlösung (Kupfer, Blei, Aluminium, Zink, Magnesium, Zinn, Antimon, Silber, Quecksilber, Mangan, Eisen, Nickel oder Kobalt) in geeigneten Verhältnissen versetzt. Je nachdem die Seife ganz oder theilweise in die Metallseife übergeführt wird, werden unlösliche oder wasserlösliche Producte erhalten. Man kann auch so verfahren, dass man Fett- oder Harzsäuren in Phenol o. dgl. löst, und auf die Lösung behufs Bindung der Säure bez. Bildung der Seifen entweder nur Metalloxydverbindungen oder zum Theil auch Alkalien einwirken lässt. Ferner kann man auch in bekannter Weise hergestellte Metallseifen mit Phenolen bez. Phenolen und Alkaliseifen vermischen. Oder behufs Herstellung wasserlöslicher Producte werden die wasserunlöslichen Lösungen von Metallseifen in Phenol o. dgl. mit einer entsprechenden Menge von Alkaliseifen oder der wasserlöslichen Lösungen von Metallseifen in Phenol o. dgl. vermischt.

Zur Veränderung der Consistenz von fetten Oelen, Thranen und Harzen werden diese nach S. Akselrod (D. R. P. Nr. 150882) jedes für sich oder im Gemisch miteinander, gegebenenfalls unter Zusatz von organischen oder anorganischen Füllstoffen, mit Aluminiumchlorid behandelt. Die auf diese Weise verdickten, bez. festgemachten Oele u. dgl. lassen sich vortheilhaft zur Herstellung von Lacken und Firnissen, sowie als Ersatz für die sogenannte Factis in der Gummi-technik verwenden.

Verfahren zum Entfärben von Harz von F. Arledter (D. R. P. Nr. 151019).

Verfahren zur Herstellung leicht und haltbar emulgirender Harzöle. Nach Gesellschaft zur Verwerthung der Boleg'schen wasserlöslichen Mineralöle und Kohlenwasserstoffe (D. R. P. Nr. 148168) wird das rohe Harzöl mit überschüssiger Natronlauge unter Anwendung von directem Dampf gekocht und darauf die alkalische Harzölmischung einer Nachbehandlung mit Druckluft oder Ozon bei Temperaturen von 95 bis 110° so lange unterworfen, bis eine klare Lösung entsteht.

Nichtactinisch gefärbter matter Lichthof-Schutzanstrich. Nach G. Krebs (D. R. P. Nr. 148166) wird die Emulsion roth gefärbt unter Zusatz von Aceton oder Essigäther zur Collodiummasse, zum Zwecke, eine klare Flüssigkeit ohne Bodensatz und ein Auftrocknen der gefärbten Schicht in Form einer Mattschicht zu erreichen.

Herstellung eines schneeähnlichen Anstrichmittels für Christbäume. Nach C. Schmötter (D. R. P. Nr. 151448) werden einer aus z. B. Zinkweiss und Dextrin bestehenden

weissen Farbe kleine Mengen von Substanzen, z. B. Soda und Weinsäure, zugesetzt, die beim Anrühren mit Wasser Kohlensäure entwickeln, so dass durch die sich bildende Kohlensäure die Masse zu einer schaumigen, porösen Masse aufquillt, welche auf die obere Seite der Christbäume gestrichen, täuschend den Eindruck frisch gefallenen Schnees macht.

Eine gelatinöse Masse zum Entfernen von Farbe und Firniss wird nach C. Ellis (D. R. P. Nr. 150881) erhalten, indem man Wachs oder wachsartige Körper, wie Ceresin, Paraffin u. dgl., in einem flüssigen Kohlenwasserstoff, vorzugsweise Benzol oder seinen Homologen oder in einem anderen geeigneten Lösungsmittel, löst und darauf aus der erhaltenen Lösung das Wachs oder den wachsartigen Körper durch Zusatz eines mit dem Lösungsmittel mischbaren Alkohols in Form einer gelatinösen Masse wieder ausfällt.

Untersuchung von Leinöl. Nach G. Fendler (Pharm. Ges. Ber. 1904, 149) wird durch Autoxydation oder durch Blasen oder durch Kochen des Leinöls zu Firniss sein Gehalt an Unverseifbarem nicht erhöht. Der Gehalt des Leinöls an Unverseifbarem beträgt normalerweise nicht über 2 Proc. Für die genaue Bestimmung des Unverseifbaren ist eine zweimalige Verseifung unbedingt nothwendig. Eine einmalige Verseifung liefert beträchtlich zu hohe Werthe. Gepresstes Leinöl enthält nicht mehr unverseifbare Bestandtheile als extrahirtes. Für den Nachweis kleiner Mengen Mineralöl im Leinöl ist die Jodzahl, der unverseifbaren Bestandtheile, sowie die Consistenz und die Löslichkeit derselben in warmem 90proc. Weingeist ausschlaggebend. Mineralöl als Bestandtheil des Unverseifbaren vermag kein Jod aufzunehmen. Da ferner die unverseifbaren Bestandtheile des Leinöls gewöhnlich feste Consistenz besitzen und in warmem 90proc. Weingeist löslich sind, während Mineralöl flüssig und in solchem Weingeist nur wenig löslich ist, so wird die Consistenz und die Alkohollöslichkeit des Unverseifbaren durch Mineralölzusatz beeinflusst.

Die Bestimmung der unverseifbaren Stoffe im Leinöl bespricht G. Niegemann (Chemzg. 1904, 724). Aus den Versuchen folgt, dass es nicht richtig ist, ein Leinöl allein darum zu beanstanden, weil die unverseifbaren Stoffe die bei Benedikt-Ulzer angegebene Höchstzahl 1,3 Proc. überschreiten. Eine Beanstandung hat vielmehr nur dann zu geschehen, wenn das ganze Bild eine solche gerechtfertigt erscheinen lässt, d. h. wenn das spec. Gewicht vor allen Dingen, ferner die Jodzahl, die Verseifungszahl, das Sauerstoffaufnahmevermögen und endlich die Säurezahl die vermuthete Verfälschung bestätigen.

Untersuchung von Leinölen des Handels. C. Niegemann (Chemzg. 1904, 829) berichtet über einen Leinölprocess und wendet sich gegen ein Gutachten von Thoms. — H. Thoms und G. Fendler (das. S. 841) antworten.

Das Trocknen des Leinöls und die Wirkung der Siccative bespricht theoretisch W. Fahrion (Chemzg. 1904, 1196).

Chemie des Colophoniums. Nach W. Fahrion (Z. angew. 1904, 239) enthält das amerikanische Colophonium als Hauptbestandtheil eine petrolätherlösliche Säure der Formel $C_{20}H_{30}O_2$, welche vielleicht ihrerseits aus verschiedenen Isomeren besteht. Diese Säure ist sehr zur Autoxydation geneigt und liefert dabei petrolätherunlösliche Producte. Dagegen finden Tschirch und Studer (Arch. Pharm. 241, 495) im amerikanischen Colophonium drei isomere Säuren der Formel $C_{19}H_{28}O_2$, die α -, β - und γ -Abiötinsäure, was Fahrion bestreitet.

Untersuchungen über Asphalt. Nach G. Lunge und V. Krepelka (Chemzg. 1904, Nr. 16) beträgt das spec. Gew. des extrahirten Bitumens für Asphalte (natürliche und Petrolasphalte) selten über 1,1, nur der Gilsonit hat 1,17, aber Theerpeche kommen erheblich über 1,2. Auch die Lösungen in Chloroform zeigen ähnliche Unterschiede. Die Asphalte geben dem Chloroform eine erheblich stärkere Dilatation als die Theerpeche, nämlich für eine 6proc. Lösung selbst im extremsten Falle des Wietzer Erdölasphaltes nicht ganz 1,47 spec. Gew., dagegen bei Theerpechen 1,475 und darüber. Die Jodzahlen bleiben bei den Asphalten meist unter 50 und steigen im Maximum auf 54, während sie bei den Theerpechen 64 bis 69 betragen. — Die Chloroformlösung der Theerpeche gibt beim Zusatze von Petroleumbenzin einen Niederschlag, diejenige der Natur- oder Petrolasphalte aber nicht. Nicht gelungen ist es dagegen, quantitative Unterschiede der erwähnten Factoren zwischen den „Naturasphalten“ einerseits und den aus Erdölen gewonnenen „Petrolasphalten“ andererseits aufzustellen. Diese beiden Klassen von Producten stehen einander augenscheinlich zu nahe, und die einzelnen Glieder derselben nehmen in den untersuchten Beziehungen innerhalb der Grenzzahlen alle möglichen Plätze durcheinander ein. Dies kann auch kaum Verwunderung erregen, da doch wohl meist angenommen wird, dass die in der Natur in verschiedenen Formen mit mehr oder weniger mineralischen und anderen Beimengungen vorgefundenen „Asphalte“ (halbfeste oder feste „Naturasphalte“) in enger genetischer Beziehung zu den mehr oder weniger flüssigen Erdölen stehen und wohl aus diesen durch analoge Processe entstanden sind wie die, durch welche man heute auf künstlichem Wege die „Petrolasphalte“ („Petrolpeche“) aus den Oelen herstellt.

Herstellung von Glaserkitt. Nach F. Horn (D. R. P. Nr. 154 220) wird gemahlener Asphaltstein mit rohen oder oxydirten Pflanzenölen gemischt. Man erhält einen wetterbeständigen, dauernd elastisch bleibenden, der Sonnenhitze widerstehenden und unter zweimaligem Oelfarbenanstrich nicht durchschlagenden Glaserkitt.

Das Verfahren zur Herstellung von Farbstiften von Leuchs & Cp. (D. R. P. Nr. 148 214) ist dadurch gekennzeichnet, dass man die Farbstoffe, um eine Imprägnirung derselben mit den harzigen Bindemitteln (Colophonium, Kopal, Mastix u. dgl.) zu vermeiden, mit Glycerin anfeuchtet.

Das Verfahren zur Herstellung von Bronzeschreibstiften, die als Bindemittel für das Bronzepulver ein Gemisch von

Stearin und Paraffin enthalten, von J. Fuchs und J. Stich (D. R. P. Nr. 151 983) ist dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittel zwecks Erzielung einer auf Papier oder einer sonst geeigneten Unterlage in scharfen, deutlichen Zügen schreibfähigen Masse einen Zusatz von in Spiritus fein vertheiltem Tannin erhält.

Kautschuk u. dgl.

Kautschukcultur auf Sumatra. C. Meissner (Gummizg. 1904, 733) bespricht die Plantage Deli Moeda auf Sumatra, im Besitze des Deutschen Adolf Runge; *Ficus elastica* liefert nach 4 Jahren einen von Jahr zu Jahr steigenden Ertrag an vorzüglichem Rohgummi: Ein Baum gibt im 4. Jahre etwa 0,5 k, dann 1 k, danach 1,5 k u. s. w. Bei täglicher Anpflanzung von nur 30 Bäumen wirft ein Gründungskapital von 670 000 Mk. vom 9. Jahre Ueberschüsse ab, die nach $12\frac{1}{2}$ Jahren 422 000 Mk. betragen.

Kautschukcultur auf Ceylon. Nach F. Clouth (Gummizg. 1904, 751) ist das Trocknen an der Sonne dem Gummi nicht zuträglich. Es wird peinlich darauf gehalten, dass der Kautschuk nicht mit Erde oder Rinde verunreinigt wird. Die für Ceylon-Para erzielten Preise übersteigen den Preis des brasilianischen Para bis zu 1 Mk. für 1 k. Vorwiegend ist auf Ceylon die *Hevea* angepflanzt; von *Manihot Glaziowii* und von *Castilloa* existiren nur kleinere Anpflanzungen.

Parakautschukbäume auf Ceylon. Nach einem Berichte des Imperial Instituts (Gummizg. 1904, 171) gedeiht die *Hevea* noch vorzüglich in Höhen von 800 m. Besonders günstig für Anpflanzungen ist eine Höhe von 300 bis 400 m. Mittelmäßig, nicht zu fester Boden liefert die besten Erträge. Die Samen werden erst in besonderen Beeten aufgezogen, bis sie etwa 1,5 m gross geworden sind, und dann an ihre bleibende Stätte verpflanzt, wo sie bei 4 m Abstand nunmehr ohne weitere Pflege gedeihen, sofern man sie nur von vornherein sorgfältig gegen Insekten und andere Schädlinge schützt. Die *Hevea* kann sehr bald schon als vorzüglicher Schattenbaum ausgenutzt werden, wenn man in die Zwischenräume z. B. Cacaopflanzen bringt. In ihrem 7. Jahre können die Bäume bereits angezapft werden. Mit dem Anzapfen muss, wenn man dauernde Erträge sichern will, sehr sorgfältig und methodisch vorgegangen werden. Der ausfliessende Milchsaft wird in mit Wasser gefüllten Zinnbechern aufgefangen, damit nicht bereits vorzeitig Gerinnung erfolgt. Die in den Bechern gesammelte Milch wird durch ein engmaschiges Sieb filtrirt, in grossen Behältern gesammelt und stehen gelassen, wodurch an der Oberfläche allmählich ein Kautschukuchen entsteht. Dieser wird abgehoben, mit Holzwalzen gepresst, mit dem Faktoreistempel versehen und einem monatelangen Trockenprocesse unterworfen, wodurch die bekannten Scheiben des Handels-Ceylon-fin-Para mit etwa 2 Proc. Feuchtigkeitsrückstand entstehen, die bekanntlich die höchsten Preise von allen Kautschuksorten erzielen.

Kautschuk von Neukaledonien ist nach A. Spire (Le caoutchouc 1904, 49) gut. Die Coagulierung erfolgt durch Räucherung. Die Production ist auf die Nordküste beschränkt. Ausfuhrhafen ist Nouméa. Es sind erfolgreiche Anbauversuche mit *Manihot Glazowii* und *Ficus elastica* gemacht worden.

Die Kautschukproduction aus dem Kongostaat wird nach G. van den Kerckhove (India Rubber 1904, 377) in Folge von Raubbau ganz gewaltige Rückgänge zeigen.

Die Kautschukgewinnung in Rhodesia ist nach J. Higfield (India Rubber 1904, 379) noch gering.

Parakautschuk. Nach L. Aymé (India Rubber 1904, 380) vernarben überreichlich angezapfte Heveen so, dass der Latex nicht mehr wie früher gesammelt und durch Räuchern coagulirt werden kann, sondern bereits spontan während des Auslaufens coagulirt. Es ist möglich, durch vorsichtiges, den Baum möglichst wenig verletzendes Anzapfen die Heveen derart zu erhalten, dass sie jahrelang zur Gewinnung des Pará dienen können, während bei rücksichtsloser Ausbeutung nur noch die Cameté-Qualität aus dem gleichen Baume gewinnbar ist.

Der Wurzelkautschuk von Angola entstammt nach F. Heim (Le caoutchouc 1904, 31) vornehmlich zwei Apocynaceen, die als Bihungo und Otarampa bekannt sind. Nur die Rhizome von etwa 3 Jahren an geben genügende Ausbeuten. Durch Extraction mit Schwefelkohlenstoff konnten aus dem trockenen Rhizom 11,05 Proc. Kautschuk gewonnen werden. Auf mechanischem Wege wurden nur 7,8 Proc. gewonnen, jedoch war dieser Kautschuk nur halb so harzhaltig (3,4 Proc.) wie der durch Extraction gewonnene (6,01 Proc.).

Der Kautschukbaum Hazondrano auf Madagaskar gibt nach Thiry (Le caoutchouc 1904, 113) sehr guten Kautschuk. Das Wachsthum des Baumes und die Milchausbeute sind gering im Vergleich zu anderen Kautschukarten. Diese schwierigen Verhältnisse lassen es zweifelhaft erscheinen, ob die Ausbeutung dieser erstklassigen Kautschukqualität finanziell lohnend sich gestalten wird.

Milch der *Castilloa elastica* untersuchten A. de Jong und Tromp de Haas (Ber. deutsch. 1904, 3298). Die Oberflächen der Kautschukkügelchen werden durch das Auflösen der Harze so geändert, dass sie ein grösseres Klebvermögen bekommen, wodurch sie, wenn sie gegeneinander stossen, sofort aneinander haften. Die Veränderung des spec. Gewichtes der Lösung durch Zugabe des Coagulationsmittels hat insofern Einfluss auf den Process, als sie das Aneinandergehen der Kügelchen begünstigt. Beim Kochen mit Wasser werden die Harze nicht gelöst, aber der Kautschuk wird klebriger, und so bewirkt Coaguliren des gereinigten Saftes durch Kochen auch ein Aneinanderkleben der Kügelchen, welches durch die Bewegung der Flüssigkeit befördert wird.

Der Milchsaff von *Castilloa elastica* enthält nach A. de Jong (Ber. deutsch. 1904, 4398) Eiweissstoffe, welche die Coagulation durch Erhitzen, Aceton oder Alkohol hemmen. — Es wurden

im Saft der *Castilloa elastica* gefunden: Eiweisskörper, Gerbsäure, eine Säure $(C_{17}H_{30}O_{10})_x$, Kaliumchlorid, Zucker und ein Körper, welcher sich in neutraler Lösung grün färbt. — C. P. Weber (Gummizg. 1904, 101) ist nicht damit einverstanden.

Latexarten in Sicilien untersuchte C. Harries (Ber. deutsch. 1904, 3842). Darnach kommt der Kautschuk in den untersuchten Latexarten in einer Form vor, die sich zwar zunächst in den Löslichkeitsverhältnissen vom technischen Kautschuk unterscheidet, im übrigen aber nach ihrem sonstigen Verhalten auf ein ziemlich hohes Molecül schliessen lässt, jedenfalls nicht die Eigenschaften eines aliphatischen Diterpens besitzt. Die allmähliche Veränderung der Löslichkeitsverhältnisse (nach der Isolirung) ist vielleicht eine Folge von einem Ansteigen der Moleculargrösse.

Den Abbau des Parakautschuks mittels Ozon bespricht C. Harries (Ber. deutsch. 1904, 2708). — R. Ditmar (das. S. 2430) untersuchte die Destillationsproducte des Kautschuks.

Kautschuk im Latex. W. Esch und A. Chwolles (Gummizg. 1904, 165) halten die Ansicht Weber's für richtig, dass im Latex noch kein normaler Kautschuk enthalten ist.

Guayrule Kautschuk hat sich nach E. Marckwald und F. Frank (Gummizg. 1904, 650 u. 789) in neuerer Zeit gebessert.

Guttapercha-Cultur und Handel. Nach einer Denkschrift des Kais. Generalconsuls in Singapore (Gummizg. 1904, 626) bilden die Grenzen der geographischen Verbreitung echter wilder Guttapercha-Bäume die sechsten Grade nördlich und südlich des Aequators zwischen dem 95. und 119. Grad östlicher Länge (Grch.). In Java kommt echte Guttapercha nicht wildwachsend vor. Die Beweise für das Vorkommen echter Guttapercha auf den Philippinen und in Neuguinea werden als ungenügend erachtet. Die besten Guttaperchasorten sind die „rothen“, malayisch Merah genannt, z. B. Pahang, Bulongan, Cotie, Banjer. Die zweite Klasse bilden die „Soondie“-Sorten, wie Bagan, Kotaringin, Serapong. Die dritte Qualität sind die „weissen“ Sorten Kelantan, Bulongan weiss und Banjer weiss. Hierauf folgen die „gekochten“ (reboiled) Sorten, die aus Abfällen zusammengekocht und verfälscht werden, wodurch den untersuchenden Chemikern grosse Schwierigkeiten bereitet werden. — Der Sachverständige der Norddeutschen Seekabelwerke hat eine neue Gewinnungsweise der Guttapercha beobachtet: Der wie üblich gefällte Baum wird rundherum gehämmert, der Saft unter der Rinde erstarren gelassen und dann in einem Stück vom Stamme abgelöst. Durch Waschen in einem Bache wird fast alle Rinde und der Bast entfernt. Die Guttapercha ist sehr schön rein und die Gewinnung quantitativ. — Aus einem Berichte von Dunstan vom Imperial Institute wird erwähnt, dass die Gutta Jelutong in Sarawak mit Petroleum und Menang Sayla, einem gipshaltigen chinesischen Mineral, versetzt wird. Die triefend nassen Jelutong-Klumpen werden vornehmlich nach Amerika ausgeführt und sollen dort als „Pontianak“ in der Gummi-Industrie vielfache An-

wendung finden. Unverfälschte Guttapercha ist kaum noch zu erhalten.

Blätter-Guttapercha. Zur Vermeidung der Vernichtung der Guttaperchabäume hat nach J. N. Schiff (Gummizg. 1904, 713) die Nederlandsche Guttapercha Maatschappij ein mechanisches Guttapercha-Gewinnungsverfahren aus Blättern eingeführt. Die Blätter-Guttapercha ist vorzüglich, muss aber wegen ihrer Härte für Kabelwerke mit sog. weichen Sorten zusammengemischt werden, damit die Masse knetbar wird und später nicht bricht.

Constitution der Guttapercha. Nach C. O. Weber. (Gummizg. 1904, 342) sind sowohl Kautschuk wie die nahe verwandte Gutta olefinische Polyterpene; darum ist es sehr unwahrscheinlich, dass die Guttaharze Hexanringe enthalten. Wenn auch bei der spontanen Oxydation von Kautschuk und Gutta zweifellos eine Aufspaltung der complexen Molecüle stattfindet, so fehlt doch jeder experimentelle Nachweis dafür, dass die Aufspaltung eine so weitgehende ist, wie sie die Tschirsch'schen Formeln (J. 1903, 573) voraussetzen. Ein leicht zugängliches Material für das Studium der Luftoxydation von Kautschuk ist das als Kautschuksurrogat Verwendung findende Pontianak (= Dead Borneo, Besk). Derselbe besteht aus 30 Proc. Kautschuk und 70 Proc. Harz, die zueinander in sehr ähnlicher Beziehung stehen wie die Guttaperchaharze zur Gutta. Die Hauptmenge der Pontianakharze bildet eine Verbindung $C_{50}H_{80}O_2$, F. 161° , welche in Chloroformlösung dieselbe Schwefelsäurereaction gibt, wie Sphäritalan.

Zimmtsäureester in Guttaperchasorten wurden von P. van Romburgh (Ber. deutsch. 1904, 3440) nachgewiesen.

Schutzgehäuse zum Kaltvulcanisiren technischer Gummiwaaren. Nach E. Frankenberg (D. R. P. Nr. 150 489) sind Vulcanisir- und Trockenraum miteinander in einem gemeinsamen Schutzgehäuse vereinigt, sodass ein Hinausdringen der von der Vulcanisirflüssigkeit herrührenden Gase (Dämpfe) von Chlorschwefel, Schwefelkohlenstoff, Benzin u. s. w. in den Arbeitsraum möglichst verhindert wird und die mit dem Vulcanisiren beschäftigten Arbeiter vor Gesundheitsschädigung geschützt sind.

Verfahren zur Herstellung nahtloser Gummisäcke für Luftballons und ähnliche Spielzeuge der Rubber Balloon Company of America (D. R. P. Nr. 147 797). Auf eine mit länglichen Rippen versehene längliche Form wird eine flüssige Gummilösung aufgebracht, auf ihr getrocknet und vulcanisirt. Als dann wird der Gummisack abgestreift und zu einem Ballon aufgeblasen.

Pressen von Hohlkörpern aus plastischer Masse. Nach E. Dor-Delattre (D. R. P. Nr. 150 296) wird der Formballen in einem Cylinder einem vorläufigen Druck ausgesetzt, durch welchen die Luft vollständig ausgetrieben wird. Darauf wird in den Ballen zum Zwecke der Erzeugung der Höhlung ein Presskolben eingeführt, während

die Formmasse selbst stets unter dem gleichen Druckmaximum, unter welches sie ursprünglich gesetzt wird, erhalten bleibt.

Schwefel für Kautschukwaaren. Da sich Schwefel selbst bei gewöhnlicher Temperatur langsam oxydirt, ist es nach C. O. Weber (Gummizg. 1904, 343) sehr leicht möglich, dass beim Bezug säurefreier Schwefel beim Lagern saure Reaction annimmt. Der schädigende Einfluss, den auch nur in minimalen Mengen vorhandene Säuren auf Kautschukwaaren ausüben, wird auch dann nicht aufgehoben, wenn den Gummimischungen in verhältnissmässig grossen Mengen alkal. Mittel, wie CaO , MgO , zugesetzt werden, weil diese auf der Mischwalze mit dem Schwefel nicht in genügend innige Berührung gelangen. Es ist deshalb zu empfehlen, den Schwefel in fassartigen Rolltrommeln mit 3 bis 4 Proc. Aetzkalk zu einem sammtweichen, unfühlbaren Pulver zu vermahlen. So zubereiteter Schwefel eignet sich vorzüglich für Vulcanisationszwecke und behält beim Lagern für unbegrenzte Zeit seine neutrale, bez. alkalische Reaction.

Das Vulcanisiren von Kautschuk wird besprochen (India Rubber 1904, 112, 153 u. 231). Darnach ist es für das Endergebniss gleichgültig, ob in kurzer Zeit mit hohen Temperaturen oder in längerer Zeit mit entsprechend erniedrigten Temperaturen vulcanisirt wird.

Die Vulcanisation wird nach R. Bobet (Le caoutchouc 1904, 125) beeinflusst von der Natur des angewandten Rohgummi (harte oder weiche Sorten), der Schwefelmenge, der Temperatur und der Dauer der Erhitzung, der Dicke der zu vulcanisirenden Gegenstände und der Natur der Beimischungen (Sulfide oder Oxyde). Der Kautschuk bindet nicht mehr als $1\frac{1}{2}$ Proc. Schwefel chemisch.

Vulcanisation und Bleiglätte. Nach E. Schulze (Gummizg. 1904, 749) nimmt Bleiglätte im Vergleich zu anderen Füllmaterialien wenig Raum ein, so dass der Kautschuk weniger verlängert wird. Bleiglätte und das daraus bei der Vulcanisation entstehende Sulfid sind energische Wärmeüberträger, woraus sich das schnellere Vulcanisiren befriedigend erklärt. Bleiglätte nimmt den Schwefelüberschuss fort und verhindert dadurch ein Uebervulcanisiren. Bleiglätte bildet mit den Kautschukharzen Bleiseifen mit hohem Schmelzpunkt und verhindert dadurch die Harze, auf den Kautschuk lösend einzuwirken. Daher werden besonders an harzreicheren, geringeren Rohgummiorten die günstigen Wirkungen des Glättezusatzes wahrgenommen.

Kautschuk aus Abfällen wird nach C. O. Weber (Gummizg. 1904, 443 u. 506) meist aus alten Gummischuhen, auch aus alten Eisenbahn-Luftbremsen-Schläuchen hergestellt; er enthält wenig freien Schwefel. Auch diejenigen Producte, deren Regenerirung mit Natronlauge unter Druck erfolgt, enthalten höchstens Spuren von freiem Schwefel. Bei denjenigen Producten, die freien Schwefel enthalten, muss dieser Schwefelgehalt bei der Verarbeitung nur dann berücksichtigt werden, wenn er über den zur Nachvulcanisirung des regenerirten Gummis selberforderlichen Schwefelbedarf hinausreicht. Regenerirter Kautschuk kann zwar nie Qualität und physi-

kalisch-chemische Eigenschaften des Rohgummis erreichen, wohl aber zur Erreichung technischer Zwecke, besonders in der Herstellung von Isolirkabeln, Schuhen und Dampfschläuchen dienen.

Bei Verarbeitung von Gummiabfällen ist nach E. Schulze (Gummizg. 1904, 24) ein Zusatz von Erdöl nützlich; bei einer ganzen Reihe von Abfällen ist eine befriedigende Plasticirung ohne Oele gar nicht möglich, weshalb viele Fabriken, welche ihren Bedarf an regenerirten Abfällen selbst herstellen, in ausgedehntem Maasse Gebrauch von Theer, Harz- oder Mineralölen machen. Enthalten die Abfälle nur geringe Mengen freien Schwefels, so kann ohne Weiteres das Mahlgut mit Oel auf 170 bis 180° in Kästen oder Pressen geheizt werden. Schwach vulcanisirte Abfälle erfordern nur wenig Oel, besonders also Gummischuhe und nicht ausschweifelnde rothe Qualitäten. Stärker vulcanisirte Abfälle erfordern mehr Oel. Man soll mit so wenig Oel wie möglich auskommen, um das Material nicht unnöthig zu „verlängern“. Auf geringe Abfälle ist zu verzichten, weil sie nie befriedigend aufzuarbeiten sind. Abfälle mit über 1 Proc. freiem Schwefel sind zu entschweiteln, damit sie nicht während der Plasticirung nachvulcanisiren. Die Entziehung des freien Schwefels erfolgt durch heisse Lauge oder besser durch längeres Behandeln mit strömendem Dampf von 115° nach vorhergehender Befuchtung mit nicht flüchtigem schwerem Oel. Mit Chlorschwefel vulcanisirte Abfälle entwickeln bei der Verarbeitung einen belästigenden Geruch.

Kautschukersatz. C. O. Weber (Gummizg. 1904, 648) bestreitet, dass die Zusätze, sowohl anorganische wie organische, lediglich Verbilligungs- und Verschlechterungsmittel sind. Gewisse Zusätze, besonders Bleioxyd, Zinkoxyd, Kalk und Magnesia, ferner Antimon- und Zinksulfid, werden nur behufs Erzielung ganz bestimmter technischer Eigenschaften, welche auf andere Weise gar nicht erreichbar sind, gemacht. Bezüglich der Factis-Zumischungen ist Witt's Darstellung unrichtig; andererseits ist die ausgedehnte Anwendung der Factis in den Kautschuk-Fabrikaten ein bedauerlicher Missgriff gewesen. Witt's Angaben über die Regenerirung von Altkautschuk sind falsch, sowohl hinsichtlich des Materials, wie der Arbeitsweise. Auf regenerirten Kautschuk lässt sich nur Altkautschuk von durchaus guter Qualität verarbeiten. Dies gilt in erster Linie von den ungeheuren Massen alter Gummischuhe. Der regenerirte Kautschuk des Handels wird als ein vorzügliches Product bezeichnet, welches die Erzielung technischer Wirkungen gestattet, die mit Rohgummi allein unmöglich sind. Eigentliches Füllmittel ist nur Schwerspath oder Kreide, doch kann auch deren Anwendung durchaus nicht einfach als Verfälschung bezeichnet werden.

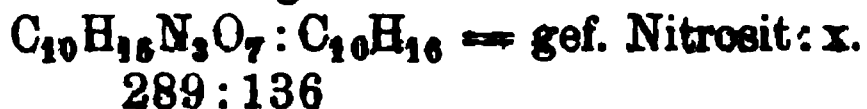
Kautschukanalyse. Nach C. O. Weber (Gummizg. 1904, 343 u. 521) wird der Kautschuk bei Behandlung mit Stickstoffdioxyd quantitativ in einen Körper von der empirischen Zus. $C_{18}H_{16}N_2O_4$ übergeführt. Bei Anwendung von vulcanisirtem Kautschuk verbleibt der Vulcanisationsschwefel vollkommen bei dem Additionsproduct aus Kaut-

schuk und Dioxyd, so dass dessen Zus. im letzteren Falle der Formel $(C_{10}H_{16}N_2O_4)_nS$ entspricht. Aus der in der Regel leicht filtrirbaren Acetonlösung wird das Additionsproduct durch Hineingießen in Wasser oder Chlorammoniumlösung quantitativ gefällt, unter besonderen Vorsichtsmaassregeln getrocknet und gewogen. Die gefundene Menge, mit 0,6 multiplicirt, gibt bei Rohkautschuksorten den Gehalt an Kautschuksubstanz. Bei vulcanisirtem Kautschuk muss erst der Schwefel bestimmt und in Abzug gebracht werden. Der im Aceton unlösliche Rückstand besteht aus den mineralischen und gewissen organischen Bestandtheilen, die in bekannter Weise bestimmt werden. Die Methode bewährt sich am besten bei Rohkautschuksorten. Für die Analyse von Weichgummiwaaren (beim Hartgummi versagt die Methode) bietet sie dadurch einen besonderen Vortheil, dass sie eine genaue Bestimmung des Vulcanisationscoëfficienten (Procentverhältniss zwischen Kautschuksubstanz und Vulcanisationsschwefel) ermöglicht.

Die Werthbestimmung des Kautschuks bespricht C. O. Weber (Gummizg. 1904, 461). Nach Schneider wird eine Lösung des Kautschuks in Chloroform bei 60° mit bestimmten Mengen von absolutem Alkohol fractionirt gefällt. Die erste Fällung (α -Kautschuk) soll den werthvollsten Antheil darstellen. Die zweite Fällung dagegen (β -Kautschuk) und der mit heissem Alkohol ausgewaschene Verdampfungsrückstand (γ -Kautschuk) geringerwerthige Antheile. Nach den gefundenen Mengenverhältnissen der einzelnen Antheile und dem Gehalte an alkohol., bez. acetonlöslichen Harzen wird der Werth der betreffenden Kautschuksorte beurtheilt. Dieses Verfahren gibt zwar bei einer Reihe von typischen Kautschuksorten gute Resultate, kann aber nicht zur Beurtheilung neuer Kautschuksorten herangezogen werden, weil es bei manchen, besonders stark sauerstoffhaltigen Kautschuksorten zu vollkommen falschen Resultaten führt. Es muss erst durch weitere Untersuchungen festgestellt werden, ob und unter welchen Vorsichtsmaassregeln die Schneider'sche Methode zur Werthbestimmung der Kautschuksorten einer allgemeinen Anwendung fähig ist.

Werthbestimmung des Kautschuks bespricht K. Dietrich (Chemzg. 1904, 974). Das Weber'sche Nitroverfahren ist nicht zuverlässig, es ist daher folgendes Nitrositverfahren vorzuziehen: Etwa 1 g Kautschuk wird in etwa 100 cc Benzol gelöst. In diese Lösung wird Salpetrigsäuregas, das vorher durch eine Waschflasche mit Benzol geführt ist, eingeleitet. Dazu wird 1 Th. Stärke, 2 Th. arsenige Säure und Salpetersäure vom spec. Gew. 1,35 verwendet. Die mit N_2O_3 gesättigte dunkelgrüne Lösung lässt man alsdann einige Stunden stehen, bis das Nitrosit nicht mehr klebrig ist. Nach dieser Zeit hat die Lösung eine hellbraune Farbe angenommen. Den Niederschlag bringt man auf ein gewogenes Filter, wäscht ihn zunächst gut mit Benzol, dann mit Aether aus. Das Filter sammt Nitrosit trocknet man im Vacuum über Schwefelsäure oder Chlorcalcium und Metaphosphorsäure. Die Wägungen des Filters führt man am besten im Wägegläschen aus. Aus der Differenz

der Wägungen erhält man die Menge des Nitrosits. Zur Controle löst man den Niederschlag in Aceton. Etwa ungelöst bleibender Rückstand muss bei 100° getrocknet, dann gewogen und von der erhaltenen Nitrositmenge in Abzug gebracht werden. Aus der Menge Nitrosit berechnet man nach folgender Gleichung den Kautschuk:



Da sich der unlösliche Rückstand bei sehr unreinen Kautschuksorten durch Unmöglichkeit der Filtration u. s. w. vorläufig auf keine Weise ordentlich bestimmen liess, wurde 1 bis 1,5 g einer guten Durchschnittsprobe abgewogen, gelöst und dann sofort das Gas eingeleitet. Der unlösliche Rückstand blieb dann zurück, wenn das Nitrosit in Aceton gelöst wurde; er wurde auf diese Weise indirect bestimmt.

Bestimmung von Kautschuk. P. Alexander (Gummizg. 1904, 789) empfiehlt folgende Aenderungen des Weber'schen Verfahrens: Es ist vortheilhafter, die Entwicklung des Stickstoffdioxydes aus Bleinitrat in eisernen Gasrohren vorzunehmen, weil gläserne Röhre während oder nach dem Erhitzen springen. Als Suspensionsflüssigkeit für die mit Stickstoffdioxyd zu behandelnde Probe ist alkoholfreies Chloroform geeigneter als wasserfreies Benzol. Statt 25 g Bleinitrat ist die doppelte Menge zu verwenden. Die Acetonlösung des Stickstoffdioxyd-Additionsproductes wird vortheilhaft erst auf 20 cc eingedampft und dann erst in 10proc. Chlorammoniumlösung eingegossen. Auch wenn hierbei das Dinitroproduct ölig ausfällt, was um so eher geschieht, je höher der Vulcanisationscoefficient ist, kann es durch Stehenlassen der Flüssigkeit über Nacht zum Erstarren gebracht werden. Bei Bestimmung der Mineralbestandtheile nach Weber werden regelmässig wesentlich zu niedrige Zahlen gefunden, so dass bei der Behandlung der Proben mit Stickstoffdioxyd ein nicht unbeträchtlicher Antheil der mineralischen Bestandtheile in aceton- und wasserlösliche Form übergeführt wird. Der Factisgehalt kann nicht genau nach der Weber'schen Methode, bei welcher vor der Extraction mit alkoholischer Natronlauge mit Aceton extrahirt wird, erhalten werden, weil Aceton bereits gewisse Factisbestandtheile löst.

Kautschukuntersuchung. W. Esch (Gummizg. 1904, 810 u. 989) wendet sich gegen Alexander und bespricht ferner die Berechnung der Kautschukanalysen (Chemzg. 1904, 664).

Kautschuk und Guttaperchaanalyse besprechen W. Esch und A. Chwolle (Chemzg. 1904, 1195). Sie führen aus, dass der Werth der chemischen Analyse von Kautschuk und Guttapercha meist gewaltig überschätzt wird, und dass sowohl beim Kautschuk, wie bei der Guttapercha die chemischen Prüfungen augenblicklich noch nicht im Stande sind, gewisse physikalische Prüfungen und fabrikatorische Versuche zur sicheren Beurtheilung der Brauchbarkeit entbehrlich zu machen. Zum Beispiel lassen sich aus der chemischen Analyse von Mangabeira- oder Santos-Kautschuk durchaus nicht die nur sehr mässigen mecha-

nischen Eigenschaften dieser Gattung ersehen, ebensowenig die bemerkenswerthen Unterschiede zwischen frischen und abgelagerten Peruviana. Besonders bei der Guttapercha gibt es Handelssorten von gleichen analytischen Daten und dennoch stark abweichenden Erweichungspunkten und Zugfestigkeiten. (Vgl. Gummizg. 1904, 125.)

Untersuchung von Kautschukwaaren. M. Pontio (Rev. appl. 7, 13) theilt die Bestandtheile der Kautschukwaaren in folgende vier Gruppen: 1. Gruppe des absol. Alkohols (freier Schwefel, Harze, Paraffin, Fett), 2. Gruppe der alkohol. Natronlauge (Factis, an Factis gebundener Schwefel), 3. Gruppe des Lavendelölacetons (Mineralöle, bituminöse Producte), 4. Gruppe des Petrolbenzins (Kautschuk, Volcanisationsschwefel, mineralische Bestandtheile, Russ). Bei Rohkautschuken genügt in der Regel die Extraction mit absolutem Alkohol und Petrolbenzin (Gruppe 1 und 4). Bei weissen und rothen Kautschukwaaren kann die Extraction mit Lavendelölaceton in Wegfall kommen, und bei allen Kautschukwaaren, die weder Zinnober, noch Russ enthalten, kann der Kautschukgehalt anstatt durch Extraction mit Petrolbenzin (Gruppe 4) durch directe Veraschung der von den ersten drei Gruppen befreiten Probe bestimmt werden. In allen Fällen muss durch Trocknen einer gesonderten Probe bei 115° im CO₂-Strome der Gehalt an beigemengtem Wasser bestimmt werden.

Schwefelbestimmung in Kautschukwaaren. P. Alexander (Gummizg. 1904, 729) oxydirt mit Natriumsuperoxyd. — W. Esch (das. S. 752) zieht das Eschka'sche Magnesia-Sodagemisch vor (Chemzg. 1904, 200).

Für die Schwefelbestimmung im Goldschwefel der Gummifabriken ist nach W. Esch (Chemzg. 1904, 595) Schwefelkohlenstoff am geeignetsten.

Das Verfahren zur Herstellung von unentzündlichem bez. schwerentzündlichem Celluloid besteht nach L. Pillion (D. R. P. Nr. 149764) darin, dass man die Nitrocellulose-Campher Mischung bez. das fertige Celluloid unter Zuhilfenahme von Lösungsmitteln mit einem oder mehreren Alkylestern der Kieselsäure innig mischt und die Mischung trocknet.

Massenherstellung von Celluloidgegenständen. Nach V. Krieg (D. R. P. Nr. 146432) werden die vor die Prägevorrichtung gelegten Celluloidtafeln der Einwirkung heisser Flüssigkeit ausgesetzt. In Folge dessen werden die so erweichten Celluloidtafeln in die dazu gehörende Form durch die Centrifugalwirkung der Flüssigkeitsmassen hineingepresst, worauf bei vollem Betriebe der Centrifuge kaltes Wasser in diese eingelassen wird, um die gepressten Gegenstände abzukühlen.

Patronenhülse aus Celluloid. Nach A. Barallon (D. R. P. Nr. 146538) besteht die Patronenhülse aus Celluloid, dem Hartgummi oder Guttapercha zugesetzt ist, um es schwerer verbrennbar zu machen.

Vorbereitung von Celluloid für die Bemalung. Nach J. D. Kestner (D. R. P. Nr. 155117) wird die zu bemalende Fläche, beispielsweise ein Celluloid-Puppenkopf, ohne vorheriges Anrauchen mit einem wachshaltigen Lack überzogen, welcher sich nach vollständigem Trocknen gut mit der Celluloidfläche verbindet und einen guten Malgrund für die aufzutragenden Farben abgibt. Der Lack wird durch Auflösen von Wachs in einer ätherischen Collodiumlösung hergestellt, z. B. in den Verhältnissen von 6 k Aether, 5 k Collodium und 200 bis 500 g Wachs.

Verzieren von Gegenständen mit Celluloidschichten von verfliessenden Conturen. Nach E. A. Deiss (D. R. P. Nr. 155774) unterwirft man den ganz oder an einigen Stellen seiner Oberfläche mit Celluloid bedeckten Gegenstand in einem geeigneten Apparat der Einwirkung des Dampfes einer Flüssigkeit, welches die Eigenschaft besitzt, im heissen oder kalten Zustande das Celluloid zu lösen oder zu erweichen, wie z. B. Aceton, Amylacetat u. s. w. Unter der Einwirkung der Dämpfe eines solchen Lösungsmittels wird das auf dem Gegenstand angebrachte gefärbte, durchsichtige oder undurchsichtige Celluloid erweicht und fliessend, nimmt aber beim Trocknen wieder die Härte des gewöhnlichen Celluloids an.

Löslichkeit des Celluloids. H. Flemming (Chemzg. 1904, 213) zeigt, dass Dichlorhydrin bei einer Temperatur von etwa 140° sehr grosse Mengen von Celluloid auflöst, und dass letzteres dabei theilweise denitrirt wird. Wahrscheinlich lässt sich dieses Lösungsvermögen für praktische Zwecke nutzbar machen.

Zur Herstellung hornartiger Produkte wird nach L. Lederer (D. R. P. Nr. 145106) Acetylcellulose mit ein- oder mehrwerthigen Phenolen oder im Kern substituirten Derivaten derselben bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur mit oder ohne Anwendung von Druck in Wechselwirkung gebracht.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 151918) erfolgt die Mischung der Phenole mit Acetylcellulose mit Hilfe eines Lösungsmittels.

Zur Herstellung hornartiger Produkte wird nach L. Lederer (D. R. P. Nr. 152111) Acetylcellulose mit Chloralhydrat innig gemischt und das Gemisch bei mässiger Wärme starkem Druck ausgesetzt.

Tauchform aus Metall zur Herstellung eines glanzhellen und geruchlosen Hohlkörpers aus Gelatine. Nach Ch. Deyhle (D. R. P. Nr. 150488) ist über den oberen Rand der Form ein Ueberwurfring gestreift, mit dem die Form nach dem Tauchen herausgenommen werden kann, ohne dass sie vorher mit Oel oder anderen Flüssigkeiten bestrichen und ohne dass der Hohlkörper von der Form abgeschnitten werden muss.

Herstellung einer hornartigen Masse. Nach P. Horn (D. R. P. Nr. 153228) wird die hornartige Masse, welche für sich allein oder in Verbindung mit zweckdienlichen Füllstoffen, auch unter Zusatz von Härtemitteln verwendet werden kann, in der Weise hergestellt, dass

man Casein mit Alkalilauge und einer dem angewendeten Alkali mindestens gleichen Menge Schwefel in Lösung bringt, die Lösung stark eindampft und den Rückstand trocknet.

Verfahren zur Herstellung plastischer Massen aus Casein der Vereinigten Gummiwaaren-Fabriken Harburg-Wien vorm. Menier-J. N. Reithoffer (D. R. P. Nr. 147 994). Um getrocknetem Casein die für die Herstellung plastischer Massen erforderliche Plasticität zu verleihen, behandelt man das getrocknete Casein vor dem Pressen anstatt mit Wasser, mit geringen Mengen einer geeigneten Säure, z. B. Essigsäure.

Galalith, von den Vereinigten Gummiwaaren-Fabriken Harburg-Wien in den Handel gebracht, besteht aus unter starkem Druck entwässerten und mit Formaldehyd gehärtetem Casein. Es kann da Verwendung finden, wo bislang Elfenbein, Schildpatt, Koralle, Bernstein, Hartgummi, Horn u. dgl. verarbeitet und verbraucht wird. In seinem ganzen Verhalten und auch in seiner Verarbeitungsweise ist es dem Naturhorn sehr ähnlich (Bayer. Ind. 1904, 393).

Gerberei, Leim.

Die Maletrinde untersuchte W. Eitner (Gerber 1904, 347); Analysen ergaben:

	Gerbstoff	Nichtgerbstoff	Wasser	feste Rindentheile
Junge Rinde . .	35,00	12,10	12,24	40,66
Mittlere Rinde . .	40,10	12,10	12,68	35,12
Ältere Rinde . .	39,70	16,10	12,46	31,74

Nach H. H e g e r ist die Stammpflanze der Maletrinde ein Baum aus der Familie der Oleaceen, welcher den botanischen Namen *Jasminum sambae* dit. führt und in Britisch-Indien, Südostasien, Sundainseln und überhaupt den malaischen Inseln wild vorkommt, aber auch cultivirt wird, da er ein ätherisches Oel liefert, welches von den Eingeborenen als Cosmetieum und als Heilmittel verwendet wird. Sein Name ist im Javanischen und Sundanesischen *Malati* und *Melati* im Malaischen.

Zur ununterbrochenen Extraction von Gerbmitteln bringt F. Bögel (D. R. P. Nr. 149 148) die zerkleinerten Gerbmittel in mehrere nebeneinander aufgestellte Schleudern und führt einer derselben frisches Wasser zu, welches beim Rotiren der Trommel durch die an ihre Wandung sich anlegende Gerbmittelschicht getrieben wird und sich dabei mit Gerbstoff anreichert. Die abgeschleuderte und gesammelte Brühe pumpt man alsdann zum Theil nach der nächsten und zum Theil nach derselben Schleuder, wo sie wieder durch die darin befindliche Gerbmittelschicht geschleudert wird, und so fort bis zur letzten Schleuder. Von hier gelangt die Brühe zur einen Hälfte in die Ablaufleitung und zur anderen Hälfte in die letzte Schleuder zurück. Auf diese Weise kann eine sehr kräftige Extraction erreicht werden, ohne dass die Gerbstoffe in der geringsten Weise zerstört werden.

Zum Auslaugen von Gerbmitteln will M. Hönig (D. R. P. Nr. 152 236) die Sulfitablaugen der Zellstoffkocher benutzen. Es werden die aus den Kochern abgeblasenen Sulfitlaugen in einem gegen Wärmeausstrahlung gut geschützten Vorrathsgefäß gesammelt und aus demselben in die aus 8 bis 10 Gefässen bestehende Auslaugebatterie geleitet. Die am besten aus Lärchenholz verfertigten Gefässe sind in der für die Extraction von Gerbmitteln allgemein gebräuchlichen Weise eingerichtet und durch kupferne Rohrleitungen so miteinander verbunden, dass einerseits jedes Gefäß als erstes in der Batterie dienen bez. mit dem Laugenreservoir in Verbindung gebracht, andererseits aber auch ausgeschaltet werden kann, um entleert und mit einer neuen Beschickung versehen zu werden. — Die Laugenmenge, welche auf die Gewichtseinheit des zu extrahirenden Gerbmittels berechnet wird, hängt von der Zusammensetzung des letzteren ab und ändert sich demnach mit der Natur desselben. Der Zweck, welcher hauptsächlich angestrebt wird, besteht in der Herstellung eines Extractes, in welchem das Verhältniss zwischen Gerbstoff und organischem Nichtgerbstoff ein derartiges ist, wie es nach den Erfahrungen der Praxis als das günstigste bezeichnet werden kann, d. i. auf 100 Gerbstoff etwa 85 organische Nichtgerbstoffe. — In den Extracten, welche direct nach dem Verfahren des Pat. 132 224 aus den Sulfitlaugen selbst gewonnen werden, stellt sich dieses Verhältniss annähernd auf 100 Gerbstoff:110 Nichtgerbstoff. Demnach werden sich zur Extraction mit Sulfitlaugen solche Gerbmaterien besonders eignen, die durch einen geringen Gehalt an organischem Nichtgerbstoff ausgezeichnet sind, wie z. B. Quebracho, Mimosarinde, Valonea, Myrobalanen, Knoppeln u. s. w. Ganz besonders eignet sich für den vorliegenden Zweck das Quebrachoholz, da es als billigstes Gerbmateriel auf 100 Gerbstoff nur 8 Nichtgerbstoff enthält. Berücksichtigt man, dass 100 k dieses Holzes durchschnittlich 22,5 k Gerbstoff und 1,8 k organische Nichtgerbstoffe enthalten und dass 1 cbm Sulfitablauge von 6° Bé. annähernd 170 k Extract mit durchschnittlich 25,5 Proc. Gerbstoff und 28,0 Proc. Nichtgerbstoffen (100 bis 110) liefert, so müssen für 100 k Quebracho 1,67 cbm Lauge zur Extraction verwendet werden, um einen Extract von der gewünschten Zusammensetzung zu erhalten. — Man findet ferner z. B. für 100 k Valonea 1,5 cbm Lauge; ebensoviel für 100 k Mimosarinde; für 100 k Myrobalanen 1,4 cbm Lauge u. s. w.

Verfälschung von Valonea und Sumach. Nach J. G. Parker (Ledermarkt, Coll. 1904, 10 und 174) werden in Smyrna als Fälschungsmittel für Valonea Sand, kleine Kieselsteine, gemahlene Valonea-Eicheln und -Zweige verkauft; eine Fabrik in der Nähe von Smyrna producirt davon über 2500 t im Jahre. Unverfälschte Valonea und Schuppen sollten nicht mehr als 1 Proc. Mineralstoffe enthalten; vier analysirte Proben zeigten aber 3,2 Proc., 5,8 Proc., 7,4 Proc. und 12 Proc. Mineralstoffe. Sumach, welcher fast immer in gemahlenem Zustande bezogen wird, kann leicht mit gemahlenen Stengeln oder durch

	100 cc Brühe enthalten gerb. Subst.		Verlust Proc.	100 cc Brühe enthalten Nichtgerbstoffe		Verlust Proc.
	ursprüng- lich g	nach 60 Tagen g		ursprüng- lich g	nach 60 Tagen g	
Mangrovenrinde . . .	3,87	3,37	0	0,56	0,55	2
Mimosenrinde . . .	2,85	2,79	2	0,68	0,41	35
Sumach	1,90	1,87	1,5	1,40	1,17	16
Quebrachoholz . . .	3,87	3,72	4	0,30	0,18	40
Quebrachoextract						
reg.	3,77	3,66	3	0,37	0,24	35
kaltlösl. I . . .	3,22	3,09	4	0,68	0,51	25
" II	2,53	2,53	0	0,97	0,87	10
Gambier	2,57	2,57	0	0,95	0,60	37
Eichenrinde	2,17	2,01	7,5	1,31	0,53	60
Fichtenrinde	2,12	1,90	10	1,73	1,18	32
Eichenholzextract . .	2,28	1,99	12,5	1,38	1,31	5
Kastanienholzextract	2,48	2,19	11,5	1,17	1,16	1
Knopperrn	2,55	2,15	16	0,77	0,50	35
Trillo	2,49	1,92	23	0,83	0,75	10
Myrobalanen	2,29	1,74	24	0,98	0,57	42
Valonea	2,45	1,73	29	0,92	0,64	30
Dividivi	2,15	1,53	29	1,12	0,87	22

Darnach kann man die Gerbmittel und Gerbextracte trennen in solche, deren Brühen selbst nach 60tägigem Stehen keine oder keine merkliche Abnahme des Gerbstoffgehaltes zeigen: Mimosenrinde, Mangrovenrinde, Sumach, Quebrachoholz und dessen Extracte, Gambier; in solche, welche innerhalb der angegebenen Zeit eine mittlere Abnahme des Gerbstoffgehaltes aufweisen (8 bis 16 Proc.); Eichenrinde, Fichtenrinde, Eichenholz- und Kastanienholzextract, Knopperrn, und in solche, deren Brühen im Laufe von 60 Tagen eine recht beträchtliche Verminderung des Gerbstoffgehaltes erfahren (23 bis 29 Proc.): Trillo, Myrobalanen, Valonea und Dividivi.

Den Einfluss der in natürlichen Wässern vorkommenden Chloride bei der Auslaugung verschiedener Gerbmittel untersuchte J. Paessler (D. Gerberzg. 1904, Sonderabdr.). Von den ausgeführten Versuchen möge nur der mit Eichenrinde folgen: siehe S. 517.

Die Versuche zeigen, dass die Salze bei Eichenrinde, Fichtenrinde, Sumach und Myrobalanen entweder gar keine oder nur ganz geringe Gerbstoffverluste hervorrufen; bei Trillo ist dagegen in allen drei Fällen eine Gerbstoffabnahme zu verzeichnen, welche bei dem chlormagnesiumhaltigen Wasser am grössten ist und rund 10 Proc. (auf Gerbstoff bezogen) beträgt. Die Befürchtung, durch Verwendung mineralstoffreicher Wässer in der Praxis grosse Gerbstoffmengen zu verlieren, ist nicht begründet, zumal die Verhältnisse bei der Extraction im Betriebe in Bezug auf Zersetzungen weniger ungünstig liegen. Trotzdem soll man zur Extraction von Gerb-

	Destillirtes Wasser	Chlornatrium Lösung 1 ‰	Chlorcalcium- Lösung 1 ‰	Chlormagnesium- Lösung 1 ‰
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
Gerbende Substanz	9,4	9,0	9,0	9,4
Nichtgerbstoffe	5,6	8,8	11,3	10,5
Unlösliches	74,8	—	—	—
Wasser	10,2	—	—	—
	100,0			
Nach Abzug der Mineralstoffe:				
Org. gerbende Subst.	9,2	8,8	9,0	9,2
Org. Nichtgerbstoffe	5,1	5,5	6,4	7,6
	14,3	14,3	15,4	17,0

materialien ein Wasser verwenden, welches möglichst weich ist und auch sonst möglichst wenig Mineralstoffe enthält.

Einfluss der Wasserbestandtheile auf Gerbmittel. Nach E. Nihoul und L. van de Putte (Ledermarkt, Coll. 1904, 28) üben Chloride bei der Extraction einen stark zerstörenden Einfluss auf die gerbende Substanz aus, sehr verdünnte Lösungen haben jedoch so gut wie keine Wirkung auf den Gerbstoff. Sulfate zeigen eine noch stärkere Wirkung als die Chloride. Fichten- und Eichenrinde sind empfindlicher gegen Sulfate als Sumach. Eine chemische Reinigung des Wassers mittels Natriumcarbonates hat für die Extraction keinen Zweck, da die Chloride und Sulfate des Natriums meist ebenso schädlich wirken wie die des Calciums und Magnesiums. Die in den Gerbereiwässern gelösten Mineralstoffe können den Aschengehalt der Leder beeinflussen, und man kann sogar in den letzteren freie Schwefelsäure finden, ohne dass dieses Product bei der Herstellung gebraucht worden wäre, wenn sulfathaltiges Wasser verwendet worden ist.

Vergleichende Gerbextractanalysen veranlassen J. Paessler (D. Gerberzg. 1904, Sonderabdr.), zu empfehlen, dass die bezüglich der Gerbmaterial-Analyse in Frankfurt a. M. gemachten Vorschläge nach Vornahme einiger Aenderungen auf der Turiner Conferenz zu Beschlüssen erhoben werden. Diese Aenderungen beziehen sich auf folgende Punkte. Wasserbestimmung: Dieselbe hat stets auf directem Wege und zwar in der in Frankfurt a. M. vorgeschlagenen Ausführung zu erfolgen. — Trocknen der Rückstände: Hierzu ist auch der Möslinger'sche Trockensohrark zuzulassen. — Filtration der Lösungen: Es empfiehlt sich, die Filter Nr. 605 extrahart, $18\frac{1}{2}$ cm Durchmesser, vorzuschreiben und die zu verwerfende Filtratmenge auf mindestens 300 cc festzusetzen. Der Einwand, der gegen diesen Vorschlag voraussichtlich erhoben wird (nämlich dass die Filtration in Folge der Ungleichmässig-

keit der Filter Nr. 605 sich auf mehrere Tage ausdehnen wird), lässt sich dadurch entkräften, dass man eine Bestimmung aufnimmt, welche besagt, dass in den Fällen, wo die Filtration sehr langsam von Statten geht, das betreffende Filter durch ein anderes Nr. 605 ersetzt wird. In einem Zeitraume von längstens $\frac{1}{2}$ Tag (meist jedoch in 6 bis 8 Stunden) hat man 300 cc erhalten, so dass dann mit dem Auffangen der zur Bestimmung des Gesamtlöslichen dienenden Flüssigkeit begonnen werden kann. Auf keinen Fall dürfte die zu verwerfende Menge zum Zwecke eines rascheren Abschlusses aber auf Kosten der Genauigkeit herabgesetzt werden.

Quebrachoextract. A. Junghahn (Chem. Ind. 1904, 617) führte einige Versuche aus zur Herstellung von kaltlöslichen sulfiten Extracten.

Herstellung von Quebrachoextract. Nach dem Berichte des K. Generalconsulats in Buenos Aires geschieht das Auslaugen des geraspelten Holzes, Asserin genannt, in Diffusionsbatterien, von meist 7 Diffusionsgefässen aus Kupfer, welche je 3,5 bis 4 t geraspелtes Holz aufnehmen. Das Innere wird von einem Röhrensystem durchlaufen; in dieses strömt aus einem durch den doppelten Gefässboden hergestellten Raum Dampf und erhitzt durch die Röhrenwandungen hindurch das Wasser. In bekannter Weise geschieht die Ueberführung der beim Erhitzen entstandenen Brühe aus einem Kessel in einen andern, um immer die noch wenig gesättigten Brühen mit frischerem Asserin zusammen zu bringen. Das Ueberführen aus dem einen Gefäss in das andere geschieht ununterbrochen durch Luftdruck. Aus dem letzten Bottich wird die Lauge durch Luftdruck, nach oben in Sammelgefässe, sogenannte Abdruckbottiche, abgedrückt, während das ausgesogene Asserin von unten aus den Gefässen entfernt wird, um als Brennmaterial Verwendung zu finden. — Für die Rentabilität des Betriebes ist der letzte Punkt von hervorragender Bedeutung, da die Auslagen für Heizung bei dieser Art der Fabrikation, die im Wesentlichen auf beständigem Kochen beruht, natürlich einen sehr grossen Theil der Produktionskosten darstellen. Die Fabriken müssen also darauf sehen, die Rückstände soweit wie möglich mit zur Feuerung heranzuziehen. Aus dem Abdruckbassin fliesst die Lauge, ehe sie dem dritten Process unterworfen wird, in die Klärbottiche ab, die an der Aussenseite der Fabrik an freier Luft stehen, um zugleich eine schnelle Abkühlung zu ermöglichen. Hier findet die Absetzung aller Unreinlichkeiten statt, die aus dem Holz und der Luft in der Lauge zurückgeblieben sind. Der Dichtigkeitsgrad, bis zu dem der Extract im sog. Doppeleffectapparat gebracht werden kann, beträgt zwischen 22 und 25° Bé. Vielfach kommt er schon in diesem Stadium als sogenannter „flüssiger Extract“ in den Handel, da er den Vortheil bietet, dass ihn der Gerber nicht erst aufzulösen braucht. Der im Vacuum noch weiter verdichtete und schliesslich zu einer steinharten Masse erkaltete Extract erheischt dagegen erst noch ein besonderes Auflösungsverfahren. Trotzdem stellen die grossen südamerikanischen Firmen, die für den Export

arbeiten, ausnahmslos nur die letztere Sorte her, da der flüssige Extract wegen des darin enthaltenen Wassers, das etwa die Hälfte seines Gewichtes ausmacht, zu hohe Transportkosten verursacht. Aus der unteren Oeffnung des Vacuums tropft die zähe Masse unmittelbar in darunter gestellte Holzkästchen, die mit Papier ausgeschlagen sind und oben offen bleiben, damit der Extract schneller kühlen und hart werden kann. Endlich kommen die so hergestellten harten braunen Kuchen in Säcke und gelangen in dieser Verpackung zum Versandt. — Ausser auf eine möglichst gründliche Extraction des im Holze vorhandenen Gerbstoffes muss der Fabrikant auch auf die Erzielung eines möglichst hellen und leicht löslichen Fabrikats hinarbeiten. Der Extract, wie er ohne besondere Behandlung in der oben geschilderten Weise gewonnen wird, eignet sich nur zum Gerben grober Leder, bei denen es auf die Farbe nicht ankommt, da das dunkle Rothbraun des Extracts sich dem Leder mittheilt. Hellere Farben lassen sich darüber nicht auftragen, und daher erheischen feinere Ledersorten, die meist in hellen Tönen Verwendung finden, farbfreies Gerbmittel. Die zur Erreichung beider Erfordernisse benöthigten Chemikalien werden zum Theil in den Abdruck- und Klärbottichen zugesetzt, zum Theil setzt man auch den Extract einer grossen Hitze aus, um eine gründliche Durchdringung mit den beigegeführten Chemikalien zu bewirken. — Es lässt sich annehmen, dass 100 k Holz etwa 50 k flüssigen Extract und 25 k festen Extract ergeben. Der Extract selbst enthält 63 bis 70 Proc., im Durchschnitt 68 Proc. reinen Gerbstoff, so dass schliesslich 17 Proc. (selten 18 bis 19 Proc.) des Holzgewichtes als reiner Gerbstoff im Extract erscheinen ($100:68=25:17$). — Nach Angaben eines Hauses in Paraguay erzielt man dort an reinem Tannin höchstens 16,10 Proc., meist aber nur 13 bis 15 Proc. des Holzgewichtes. In jedem Falle steht dieses Ausbeutungsergebniss dem bei chemischer Behandlung des Holzes festgestellten reinen Tanningehalt bis zu 27 Proc. nach; bei der praktischen Verwerthung in der Gerberei überwiegt aber der Vortheil, dass der Sättigungsgrad der mit Extract hergestellten Gerbbrühe in jedem Augenblick festgestellt werden kann, was bei der Lohgerbung nicht zutrifft, da sich die Frage, wie weit die Loh zu einem bestimmten Zeitpunkt schon ausgebrüht ist, der Beurtheilung entzieht.

In Paraguay bestehen zur Zeit zwei Fabriken; eine dritte befindet sich im Bau; es sind dies: 1. Cramer, Weyer & Müller in Puerto Max auf dem linken Ufer des Rio Paraguay. Die Fabrik steht seit Anfang Juli 1902 im Betriebe und hat im ersten Jahre etwa 2300 t Extract producirt, doch hoffen die Unternehmer, es im zweiten auf mindestens 2500 t zu bringen. 2. Juan y Jose Casado in Puerto Casado, etwas nördlich von der vorgenannten Anlage auf dem rechten Paraguayufer, eine ältere, schon seit etwa 15 Jahren existirende Fabrik, deren bisherige durchschnittliche Jahresleistung auf annähernd 3000 t angegeben wird. Nach Fertigstellung eines bereits in Angriff genommenen weiteren Ausbaues soll die Production um ungefähr 1800 t des Jahres gesteigert werden. 3. Die dritte noch im Bau befindliche Fabrik wird gleichfalls von den Gebrüdern Casado, noch etwa 12 km weiter nördlich und gegenüber brasilianischem Gebiet in Puerto Sastre errichtet. Sie verspricht eine Anlage grossen Stils zu werden, in der, wie

man hofft, 7500 bis 8000 t jährlich erzeugt werden können. Die gesamte Production der Casado'schen Firmen geht durch Vermittelung eines deutschen Hauses in Buenos Aires nach Hamburg. Maschinen und Feldbahnen sind in deutschen Werkstätten entstanden. Allen diesen Unternehmungen steht die Paraguayische Regierung zur Seite, indem sie den Maschinen und den zur Errichtung der Fabriken erforderlichen Materialien jegliche Freiheit an Zoll und anderen Abgaben gewährt; zum Theil geniessen auch Betriebs- und Verpackungsutensilien, wie z. B. die Säcke, in denen der Extract versandt wird, gleiche Vortheile. — In Argentinien sind zur Zeit zwei grössere und einige kleinere Fabriken im Gange. 1. Die älteste gehört den Gebr. Herwig in Rosario; sie wurde 1893 in der Nähe des Ortes Peguano beim Städtchen Empedrado in der Provinz Corrientes auf dem linken Paranaufser erbaut. Da die Waldungen in der Nähe inzwischen vollständig ausgebeutet worden sind, muss sie ihre hauptsächlichsten Zufuhren von der anderen Flussseite, wo die Unternehmer eigene Waldungen besitzen, beziehen. Die Direction wie auch die technische Leitung liegt in deutschen Händen. Die Jahresproduction beläuft sich auf etwa 2400 t Extract. — 2. Eine zweite, und zwar die grösste zur Zeit überhaupt bestehende Fabrik ist an der französischen Bahn in Calchaqui, etwas südlich von Vera, in der Provinz Santa Fe belegen. Sie gehört den Gebr. Harteneck und wird gleichfalls lediglich von Deutschen betrieben. Die Maschinen sind deutschen Ursprungs. — In Calchaqui werden 900 t monatlich, d. h. 10 800 t Extract im Jahre hergestellt. Ausgedehnte Waldungen, die sich die Besitzer in der ganzen Provinz bis weit nach dem Chaco hinein gesichert haben, liefern die sehr grosse Menge von über 40 000 t Quebrachoholz, das hierfür benöthigt wird. — 3. Unter kleineren argentinischen Fabriken kommt nur noch die von Pinasco in Guaycuru mit einer Jahresproduction von angeblich etwas über 1000 t in Betracht. — 4. Endlich wird binnen Kurzem die neue Anlage der Compañia Forestal del Chaco, hinter der wieder in erster Linie die Gebr. Harteneck stehen, im äussersten Norden von Santa Fe dem Betrieb übergeben werden können. Dort arbeitet unter dem Geschäftsführer der genannten Firma, einem Deutschen, ein ganzer Stab von ebenfalls deutschen Spezialisten: Brunnenmeister, Zimmermeister, Maschineninspector u. s. w. Sämmtliche Maschinen werden ebenfalls aus Deutschland bezogen. Die Fabrik soll später den Namen „Guillermina“ führen. — Es verlautet, dass man darauf rechnet, in den zugehörigen Waldungen künftig 120 000 t Holz des Jahres zu schlagen, wovon die Hälfte als Rollizos zum Export bestimmt, die andere Hälfte zur Extractbereitung verwendet werden soll. Nach dem oben angegebenen Ausbeutungsverhältniss würde die Fabrik eine Production von 15 000 t Extract erzielen.

Die Gewinnung von Gerbstoffextracten beschreibt F. A. Bühler (Chem. Ind. 1904, 478). Die Auslaugung des zerkleinerten Holzes erfolgt in Apparaten aus Holz oder Kupfer, welche zu mehreren Reihen oder Gruppen in Batterien vereinigt werden. Das Extractionsmittel ist heisses Wasser. Einen hölzernen Extractionsapparat, wie er in England viel verwendet wird, zeigt Fig. 67 u. 68. In dem Bottich *a*, der 5 bis 10 t Holzklein fassen kann, liegt am Boden, durch Schutzbretter abgedeckt, eine durchlochte Dampfschlange *b*, deren Löcher nach unten gerichtet sind, um Verstopfungen zu vermeiden. Das Holz, welches durch eine Oeffnung des Deckels *c* eingestürzt wird und ursprünglich nahezu den Bottich erfüllt, sinkt nach und nach zusammen zu einer schweren Masse. Zur Erleichterung der Entleerung setzt man deshalb auf das am Boden befindliche Mannloch *d* einen getheilten Schlot *e* auf, welcher das Vollsacken der Bodenöffnung verhindert. Innerhalb dieses Schlotes befindet sich ein abnehmbares Dampfrohr *f*, welches den Saftumlauf im Bottich bewirkt. Beim Entleeren des Apparates wird nach

Entfernung des Dampfrohres *f* und des Mannlochdeckels das Holz von Hand durch den Schlot ausgeworfen. Es ist dies keine leichte und angenehme Arbeit, denn je heisser das Holz ausgetragen wird, desto weniger Feuchtigkeit behält es, desto geeigneter ist es alsdann zur Kesselheizung und desto schneller kann der Bottich wieder benutzt werden. In dem Masse, wie die Holzmasse sich bei der Entleerung vermindert, verkürzt man durch Abnehmen von Gliedern den Schlot, um die Ueberwurfkante in geeigneter Höhe zu haben. Ein mit Schutzhaube überdecktes Abzugs-

Fig. 67.



Fig. 68.

T T

Fig. 69.

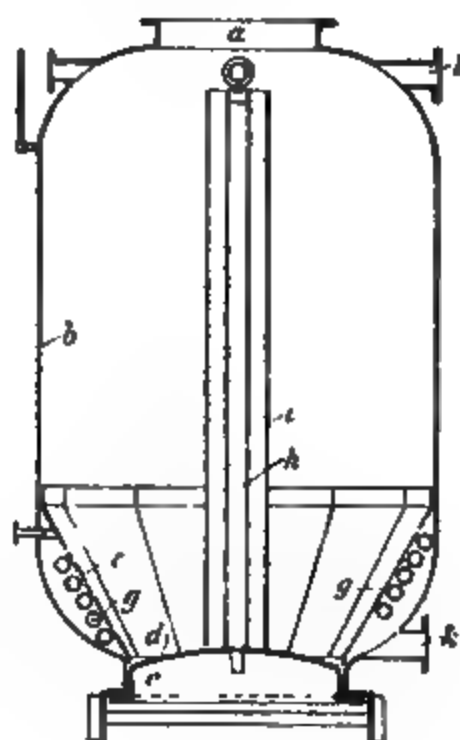
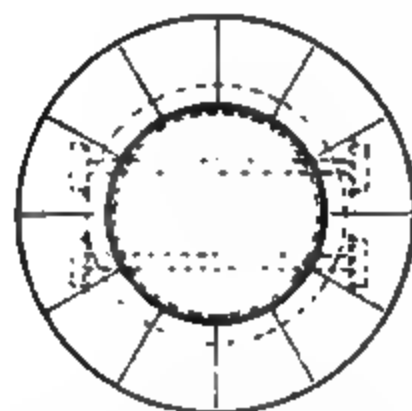


Fig. 70.



rohr *g*, ein oben einmündendes Füllrohr *h* und ein Wasserstandsglas *i* vervollständigen die Einrichtung. Die Temperatur der Füllung wird nahe an 100° gehalten, wozu directer Dampf verwendet wird. — Einen kupfernen Extractionsapparat zeigen Fig. 69 u. 70. Das Holz wird durch das obere Mannloch *a* des Kochers *b* eingestürzt und ruht auf dem kegelförmigen Siebboden *c* und dem Boden *d* des unteren Mannlochdeckels *e*. Dieser letztere ist sehr gross gewählt, so dass nach seiner Entfernung

nur von oben nachgestossen zu werden braucht, damit der Inhalt sich entleert. Zur leichteren Handhabung ist der Deckel mit Laufrädern versehen, mittels deren er nach dem Lösen der Schrauben auf Schienen herabgelassen und bei Seite gezogen werden kann. Die Schlange *g* dient zum Anwärmen, das Dampfrohr *h* zur Beförderung des Saftumlaufes. Das Schutzrohr *i* kann etwas angehoben werden und erleichtert alsdann die Entleerung; *k* ist der Saftabzug, *l* der Zulaufstutzen. In einem solchen geschlossenen Apparat kann eine höhere Temperatur innegehalten werden, als in Holzbottichen, auch ist die Entleerung minder beschwerlich; die Anlagekosten sind aber höher. — Die Auslaugung des Holzes erfolgt systematisch stufenweise so, dass das frische Holz mit der am meisten angereicherten Lauge in Berührung kommt, darauf dieses Holz mit schwächeren Laugen und so fort, bis das erschöpfte Holz mit reinem Wasser behandelt wird, um die letzten Reste Extract auszuziehen. Die Anzahl der zu einer Batterie gehörigen Extracteure ist je nach ihrer Grösse und der Natur des Rohmaterials veränderlich; man hat deren bis zu 10 Stück hintereinander geschaltet. — Das Wasser löst aus dem Holze nicht nur die Gerbstoffe, sondern eine Menge anderer Extractivstoffe, welche entfernt werden müssen. Eine einfache Methode ist die Sedimentirung der Beimengungen mittels gereinigtem Blut. Durch einen kleinen Zusatz hiervon coaguliren die Eiweissstoffe, Gummikörper und Harze, sinken zu Boden und werden entfernt. Der von den Extracteuren kommende heisse Saft, wie die Gerbstofflösung auch genannt wird, gelangt in eine Anzahl Vorrathsbottiche und von hier über einen Oberflächenkühler (falls die Bottiche nicht mit Kühlung versehen sind) in die Reinigungsbottiche. — Der mit mässiger Temperatur eingeleitete Rohsaft erhält einen Zusatz von Blutkrystalllösung und wird unter allmählichem Erwärmen umgeführt. Die schwache Gerbsäurelösung muss jetzt noch eingedampft werden, um diejenige Consistenz zu erlangen, welche die Verfrachtung rentabel macht. Zu dem Zweck wird sie in Vacuumapparaten mit drei- bis vierfacher Verdampfung concentrirt. Die Verdampfer müssen ziemlich gross sein, wenigstens was den Steigraum betrifft, da die Lösung leicht schäumt und übersteigt. Um letzteres zu verhüten, wendet man Petroleum an, welches im geeigneten Augenblick in kleinen Mengen zugegeben wird.

Das Kühlen der Gerbstoffbrühen wird besprochen (Gerber 1904, 49). Bei heisser Extraction gelangen nebst den Gerbstoffen auch noch Farbstoffe, harzartige Stoffe und andere Nichtgerbstoffe in die Brühen, welche einzeln oder in ihrer Gesammtheit bei der Gerbung störend wirken; es ist daher nöthig, diese Brühen von den störenden Stoffen zu befreien oder diese unschädlich zu machen. Die durch die Hitze auslaugbaren, in der Kälte aber wieder aus der Lösung ausfallenden Stoffe schlagen sich an der Oberfläche der Häute nieder, in dem Maasse, als die Brühen kälter werden, wodurch missfärbige, dunkel schattirte Leder mit rauher brüchiger Narbe entstehen, weiter auch durch sie die Gerbung behindert, zumindest verlangsamt wird. Die Rindengerbstoffe der Nadelholzbäume insbesondere

führen viele Harz- und Farbstoffe, letztere besonders in ihrer Borke neben dem eigentlichen Gerbstoff mit, wobei ein grosser Theil dieser Begleitstoffe in heissem Wasser löslich ist, bei der Abkühlung aber wieder ausfällt. Die Lösungen müssen daher gekühlt werden, am Besten im Wasserkühler.

Die Bereitung der Extractbrühen bei der Herstellung verschiedener Ledersorten beschreibt ausführlich W. Eitner (Gerber 1904, 203). Zunächst Extracte, welche für die An- und Vorerbung dienen sollen, und zwar entweder zur Angerbung von Unterleder, Treibriemenleder und Blankleder oder für Zeugleder, Vachettes und diverse Oberleder. Die Angerbung der ersteren Gruppe von Leder erfolgt in Brühen, welche je nach der Gattung Leder aus dieser Gruppe aus verschieden zusammengesetzten Gemischen von sogenannter süsser Brühe, worunter jene zu verstehen ist, welche aus frischen Gerbmateriale extrahirt wurde, und von saurer Brühe, die aus gebrauchtem und im Gebrauche sauer gewordenem Materiale durch Extraction desselben gewonnen wurde, oder auch von Brühe, die durch vorhergegangenen Gebrauch mit oder ohne Säuerung verändert wurde. Solch letztere Brühen fallen von der Fassgerbung oder von der Gerbung nach dem Versenksystem ab. Die Brühen für die Angerbung der zweiten Gruppe von Ledersorten werden in der Regel aus süssen Extracten und gebrauchten Brühen, welche von der Ausgerbung herrühren, jedoch weniger sauer sind, genommen. Letztere Eigenschaft wird durch die Wahl des Gerbmateriale bedingt. — Die süsse Brühe zum Angerben von Fichten terpen z. B. gewinnt man in einer Extractionsbatterie, welche aus 6 Gefässen zusammengestellt ist, die miteinander verbunden sind. Die frische, nicht fein gemahlene Fichtenlohe wird darin auf kaltem Wege ausgelaugt, d. h. es wird auf das letzte Geschirr der Batterie Wasser von nur 75° aufgegossen und keinerlei Nachwärmen der Flüssigkeit, welche vom untersten ältesten Geschirr nach und nach zum obersten, auf die frisch eingefüllte Lohe in abgekühltem Zustand gelangt, vorgenommen. Das Ueberpumpen der Brühen wird nicht eher, als je nach 24stündigem Stehen der Flüssigkeit auf jedem Gefäss vorgenommen. Längere Zeit als 24 Stunden, wenn es möglich ist 2 bis 3 Tage, kann für das Ueberpumpen gelassen werden, da dadurch eine günstigere Auslaugung erreicht wird. Von der frischen Lohe weg wird nun ein Abzug gemacht, der dann die angegebene Stärke von 20° Brühemesser erreichen kann, wobei man aus 100 k guter, junger Lohe auf etwa 4 hl solcher Brühe rechnen darf; von borkiger Lohe erhält man weniger Brühe von 20° Stärke. Mit einer derartigen Extraction ist aber die Lohe noch nicht an allen brauchbaren Bestandtheilen erschöpft, obwohl ihr der grösste Theil der leicht löslichen Gerbstoffe und leicht löslichen Extractivstoffe entzogen wurde. Zurückgeblieben sind hauptsächlich die schwerer löslichen Gerbstoffantheile der Rinde und andere Extractivstoffe. Um diese zu gewinnen, wird die älteste Lohe aus der kalten Extraction in ein leeres Geschirr der heissen Extraction überworfen, für welche nur 2, höchstens 3 Gefässe nöthig sind. Die

überworfene Lohe aus der kalten Extraction kommt in das oberste Geschirr der heissen Extraction, nämlich auf denselben Platz, an welchem bei der andern die frische Rinde steht. Bei der heissen Extraction werden alle 3 Geschirre mit Dampf aufgeköcht, dann die Brühe vom jüngsten Geschirr abgezogen und die Brühen von den beiden anderen, dem älteren und dem ältesten Geschirre, überpumpt. Ist die Lohe aus dem letzteren zum Verbrennen abgeführt, so wird das entleerte Geschirr wieder mit Lohe aus der kalten Extraction gefüllt. Derartige heiss gelaugte Brühe zeigt ausgekühlt 8 bis 11° Brühemesser, nach junger borkenfreier Rinde weniger, da diese den grössten Theil ihres Gehaltes bei der kalten Extraction abgab, nach alter borkiger Rinde zeigt jetzt die Brühe mehr Grade. Man kann aus den Resultaten einer derartigen getheilten Extraction nicht unwichtige Schlüsse auf die Qualität der Rinde ziehen. Die durch die heisse Extraction erhaltene, in jeder Beziehung minderwerthige Brühe wird gesammelt und für die Herstellung von Abtränkbrühe für die Sätze aufbewahrt. Es ist gut, wenn diese Brühe einige Zeit stehen kann, weil sich währenddem zumindestens die gröbsten Verunreinigungen aus derselben ausscheiden und am Boden absetzen. Bei Gebrauchnahme dieser Brühen muss immer auf diesen Bodensatz Rücksicht genommen werden und müssen diese Brühen so abgezogen werden, dass der Bodensatz nicht aufgeführt, sondern als werthlos zurückgelassen werden kann. — In derselben Weise wird die Herstellung der übrigen Brühen und ihre Anwendung in der Gerberei eingehend beschrieben.

Einsalzen der Häute. Nach A. Seymour-Jones (Ledermarkt, Coll. 1904, 186) conserviren Ameisensäure in 0,25proc. Lösung, sowie Holzessigsäure in 0,10 bis 0,20proc. Lösung gekalkte und gewässerte Häute, wenn diese nachdem noch mit einer gesättigten Lösung von Kochsalz behandelt werden.

Nicht austrocknendes, leicht von der Haut ablösbares Enthaarungsmittel. Nach E. Hannemann (D. R. P. Nr. 152 954) wird den üblichen Enthaarungsmitteln, Schwefelcalcium, Schwefelstrontium, neben Zinkoxyd, Zucker u. dgl. gepulvertes arabisches Gummi und neutrales Seifenpulver zugesetzt. Der Seifenzusatz verhindert das schnelle Austrocknen der Masse.

Zum Entkalcken von Häuten und Fellen unter Benutzung der Ammoniumsalze der niederen Fettsäuren, wie Milchsäure, werden nach A. Voigt (D. R. P. Nr. 150 621) diese Salze in Form einer Emulsion mit festen oder flüssigen Fetten zur Anwendung gebracht. 300 g milchsaures Ammon, 150 g Fischthran und 400 g Leimlösung werden gemischt und von dieser Mischung 100 g in 10 l lauwarmem Wasser gelöst. Diese Menge ist hinreichend, um 2 bis 3 mittelgrosse Lamm- oder Ziegenfelle zu beizen. In dieser Emulsion lässt man die zu behandelnden Häute oder Felle 30 bis 40 Minuten liegen. Nach dieser Behandlung zeigen dieselben die gleiche Beschaffenheit wie kothgebeiste Felle; die Felle sind dünn und schlank und bei der nachherigen Weiterverarbeitung auf dem Baum lassen die Grundhaare und der Schmutz sich

leicht entfernen. Für das vorliegende Verfahren eignen sich sämtliche Fette und Öle, ausgenommen die trocknenden Öle.

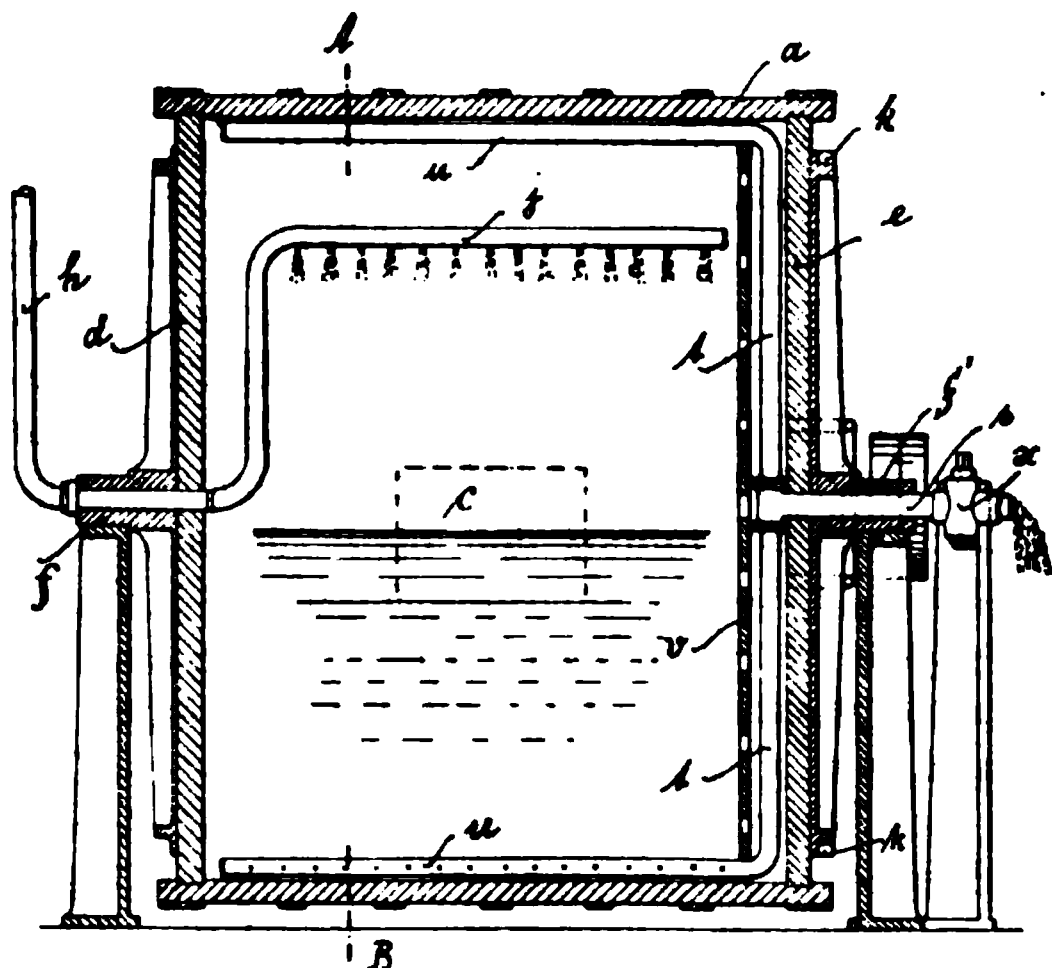
Beizmittel in der Gerberei. Nach H. T. Aumach (D. Gerberzg. 47, Nr. 54) kann Milchsäure nicht die Koth- und Kleienbeize in ihren bakteriologischen und chemischen Wirkungen ersetzen, ist aber besonders für diejenigen Lederarten, bei denen bei gleichmässigem Gefüge und fester Narbe möglichst hohes Gewicht und hohe Zugfestigkeit verlangt werden, das beste chemische Entkalkungsmittel. Um ein Leder mit weicheren Narben und elastischer Faser herzustellen, lässt man der Milchsäurebehandlung eine solche mit Borax (60 bis 120 g in 1 hl) folgen.

Vorrichtung zum Extrahieren von Gerbstoffen und zum Gerben von Häuten und Fellen mit innerer, rotirender und durchlochter Trommel innerhalb eines verschliess- und heizbaren Behälters von C. M. Walter (D. R. P. Nr. 149 824) ist dadurch gekennzeichnet, dass die innere, siebartig gelochte und zur Aufnahme des Gerbstoffes dienende Trommel von einer offenen, zum Tragen der Häute bestimmten Rahmentrommel umgeben ist.

Die Gerbtrommel von P. B. Leory und B. Bruneau (D. R. P. Nr. 148 797) besteht aus einem Brühcylinder *a* (Fig. 71 u. 72), welcher auf der ganzen Innenfläche vertheilt Stifte *b* besitzt. Die Brühe wird durch ein Rohr *h* des Hohlzapfens *f*, um das sich der letztere dreht, eingeleitet. An das Rohr *h* schliessen sich weitere Leitungen an, durch welche die Gerbbrühe aus Behältern, in denen sie auf die erforderliche Stärke gebracht wurde, zugeleitet wird. Das Rohr *h* geht am anderen Ende in ein Spritzrohr über, das an seinem wagrechten Schenkel *j* die Spritzöffnungen hat. Es dient der Flüssigkeitseinführung in den Cylinder.

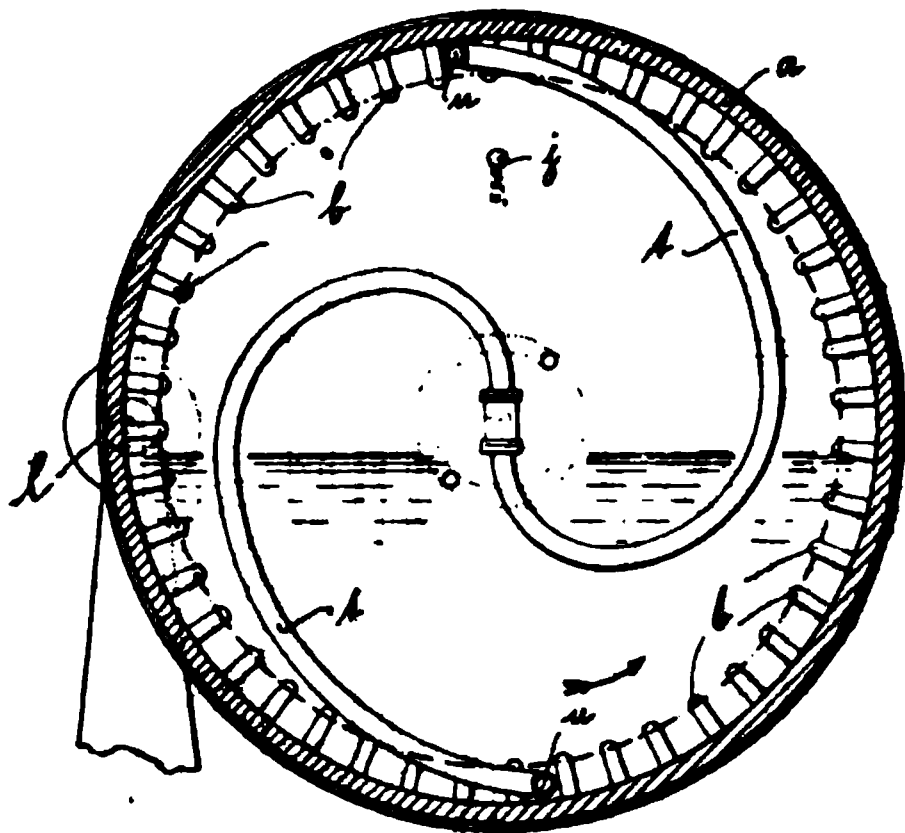
Der Boden *e* trägt einen Zahnkranz *k*, der durch einen Antrieb *l* seine Drehung erhält. Die Hohlzapfen *f*¹ des Zahnkranzes *k* ist ebenfalls in einem Bock gelagert und dreht sich um ein Rohr *s*, das in ein gebogenes Querrohr *t* mündet, dessen horizontal gebogene, längs der Cylinderwand liegende Enden als durchlochete Saugrohre, gleichsam Saugkörbe *u* aus-

Fig. 71.



gebildet sind. Dieses Rohr dient zum Absaugen der Flüssigkeit und Fremdstoffe aus dem Cylinder. Das Querrohr *t* ist durch einen gelochten Zwischenboden *v* geschützt. Das Rohr *s* trägt am Aussenende einen

Fig. 72.



Hahn *x*, durch den die verbrauchte Brühe abgelassen wird. Die verbrauchte Brühe wird filtrirt und durch eine Pumpe in die Zuleitungsbehälter geleitet, wo sie wieder auf den nöthigen Tanningehalt gebracht wird, um alsdann durch Rohr *h* von Neuem in den Brühcylinder zu fließen, so dass ein Kreislauf der Brühe entsteht. — Der Boden *e* kann aussen noch einen bekannten ringförmigen Flüssigkeitsstandanzeiger tragen, um den Stand der Brühe im Cylinder *a* beobachten zu

können. — Nachdem aus den Behältern, in denen die Gerbflüssigkeit auf den gewünschten Tanningehalt gebracht ist, die Brühe durch die Rohre *h j* bis zu einer bestimmten Höhe in die Trommel gelassen ist und durch die Oeffnung *c* der Trommel die Häute eingebracht sind und die Oeffnung *c* wieder geschlossen ist, wird die Trommel mit den Rohren *t* in der Pfeilrichtung gedreht. Bei dieser Drehung wird nun in Folge der spiralförmigen Ausbildung und der Endigung der Rohre *t* in die durchlöcherten Körbe *u* in dem Rohr *s* bez. in das gerade eintauchende Rohr Flüssigkeit gesaugt und selbstthätig die Ableitung der unreinen Brühe bewirkt. Durch ständiges Zuführen reiner Gerbbrühe durch das Einspritzrohr *j* wird die Brühe in der Gerbtrommel auf demselben Niveau und demselben Tanningehalt erhalten. Die abfließende, unreine Brühe kann filtrirt und durch eine Pumpe in Behälter übergeführt werden, von wo sie, vorher wieder auf die nothwendige Concentration gebracht, durch die Rohre *h j* wieder in die Gerbtrommel geleitet werden kann, so dass ein Kreislauf der Brühe erreicht wird.

Der Apparat zum Schnellgerben von Häuten von H. Marneffe (D. R. P. Nr. 155 974) besteht im Wesentlichen aus einem dicht verschliessbaren Behälter *a* (Fig. 73), dessen Deckel *b* mit einem Druckregelungsventil *s* versehen ist. Dieser Behälter, welcher in bekannter Weise mit den die Häute tragenden Rahmen *c d c' d'* u. s. w. besetzt und mit der Gerbflüssigkeit beschickt ist, steht mit einer Pumpe *p* in Verbindung, deren Saugleitung in ein ebenfalls mit Gerbflüssigkeit gefülltes Reservoir eintaucht. Mit Hilfe des Hahnes *q* kann die Flüssigkeit aus dem Behälter *a* abgelassen werden. Die Rahmen *c d c' d'* be-

stehen aus einem einfachen viereckigen Rahmen *d*, auf dessen Ränder die Häute *ss* gelegt und dort mit Hilfe zweier flacher Rahmen *f* und der Bolzen *g* festgeklemmt werden. An den senkrechten Seiten ist der Rahmen *d* luftdicht abgeschlossen. Auf diese Weise erhält man einen

Fig. 73.

luftdicht abgeschlossenen Kasten, dessen innerer Raum durch einen Rohrstutzen *h* mit der freien Luft in Verbindung steht. Der Stutzen geht durch eine Stopfbüchse durch die Wand des Behälters *a* nach aussen. Die verschiedenen Kästen bez. mit Häuten *s* überspannten Rahmen *cdcd¹d¹* u. s. f. werden in ein lose auf dem Boden des Behälters *a*

ruhendes Gestell i übereinander angeordnet. Die Häute werden im Innern der Rahmen $c d c^1 d^1$ von einem gitterförmigen Rahmen l unterstützt, der in der Längsrichtung des Rahmens verschiebbar ist. Eine mit Hahn n versehene Leitung k kann die Druckleitung der Pumpe p mit dem Rohrstutzen h in Verbindung setzen. — Die mit den Häuten überspannten Rahmen werden in den mit der Gerbbriihe gefüllten Behälter eingesetzt und dann diese mit Hilfe der Pumpe p unter Druck gesetzt, wobei der Hahn m geöffnet und der Hahn n geschlossen wird. Auf diese Weise werden die Häute auf ihrer äusseren Seite einem einseitigen, regelbaren Druck ausgesetzt, welcher die Flüssigkeit durch sie hindurchpresst. Die durchgepresste, nunmehr im Innern der Rahmen $c d c^1 d^1$ befindliche Flüssigkeit fliesst durch die Rohrstutzen h in ein Reservoir. Die Theile der Haut, welche auf den Stäben des Rahmens l aufruhend, werden nicht gegerbt, weil an ihnen die Flüssigkeit die Haut nicht durchdringen kann. Um auch sie entsprechend zu gerben, verschiebt man den Rahmen l im Innern der Rahmen $c d c^1 d^1$ eine Strecke weit. Zuerst wird der Rohrstutzen h mit Hilfe der Mutter o , also der Innenraum des Rahmens $c d c^1 d^1$ fest verschlossen. Dann öffnet man den Hahn n und schliesst den Hahn m und drückt nun mit Hilfe der Pumpe p Flüssigkeit in das Innere der Rahmen $c d c^1 d^1$, was zur Folge hat, dass die Häute e sich von den Stäben der Rahmen l abheben und die mit punktierten Linien e^1 angegebene Lage einnehmen. Nunmehr wird durch Drehen der Kurbel der Rahmen l um die Breite eines Stabes oder beliebig mehr verschoben, so dass nunmehr nach Umsteuern der Hähne m und n , Wegnahme der Mutter o und Inbetriebsetzen der Pumpe p auch die Stellen von der Flüssigkeit durchsetzt werden, die vorher auf den Stäben aufgeruht haben.

Mineralgerbverfahren. Nach W. Fahrion (D. R. P. Nr. 148 796) werden die Häute und Felle vor der eigentlichen Gerbung einer Oxydation mittels Wasserstoffsuperoxyd unterworfen.

Zur Herstellung von Glacéleder wird nach M. Trenckmann (D. R. P. Nr. 156 830) die äussere Wand des Darmkanals, insbesondere des Blinddarmes des Rindes, benutzt, welche bisher entfettet und getrocknet als sog. Goldschlägerhaut diente. Es wird die gut gereinigte und mit Patasche u. dgl. gespülte Blinddarmhaut zunächst mit Chrom, Alaun u. s. w. oder auch Gerbstoffen gegerbt. Diese Gerbung braucht nur sehr schwach zu sein und kann unter Umständen auch ganz unterbleiben. Hierauf wird die Blinddarmhaut in ein Nährbad aus Eidotter, Mehl o. dgl. gebracht, wodurch die Haut dicker und fester wird. Nachdem die Haut dann gespült worden ist, wird sie aufgespannt und getrocknet. Dabei werden immer zwei Häutchen aufeinander gelegt und müssen zusammen trocknen; dabei haften die Häutchen ohne Verwendung irgend eines Bindemittels fest aufeinander. Man legt am besten die Narbenseiten der beiden Häutchen gegeneinander. Wenn ein so behandeltes Doppelhäutchen genügend getrocknet ist, wird es durch Behandlung mit Benzin entfettet. Die Häutchen werden hierbei gleichzeitig in dem Benzin

gerieben und geknetet, wodurch sie ausserordentlich weich und milde werden.

Zur Herstellung künstlich genarbten Leders. Nach M. Pianko (D. R. P. Nr. 148 181) werden auf einer Lederunterlage Lederabfälle zu einem beliebigen Muster geordnet und hierauf eine dünne Lederschicht gelegt. Das Ganze wird dann unter Druck getrocknet und schliesslich gekrispelt. Das zwischen die obere und untere Lederschicht gebrachte Binde- oder Klebemittel, welches gleichzeitig das zwischen beiden Schichten eingelegte Muster festhält, kann ein beliebiger Cement oder Leim sein.

Die Narbenaufpressmaschine der Vaughn Maschinen Company (D. R. P. Nr. 152 143) besitzt zwei hintereinander liegende, gleichzeitig über das zu bearbeitende Leder laufende Walzen mit verschiedenen Gravirungen, um bei einmaligem Durchgang durch die Maschine dem Fell ein zusammengesetztes Narbenmuster zu ertheilen.

Zum Färben von Fellen unter Verwendung einer Schablone werden nach P. Lacourbat (D. R. P. Nr. 149 285) nach dem Auflegen der Schablone auf das gegebenenfalls bereits gefärbte Fell dessen Haare bez. dessen Haarbüschel durch die Oeffnungen der Schablone hindurchgezogen und alsdann durch Auftragen von Farbe gefärbt oder mit Schutz- oder Aetzpapp für das folgende Ausfärben bestrichen.

Herstellung von Treibriemen aus Spaltleder. Nach A. Hanna (D. R. P. Nr. 148 754) werden auf einen bis etwa zur zulässigen Beanspruchungsgrenze gespannten geraden Riementheil aus Spaltleder ein oder mehrere aus gleichem Leder bestehende gerade Riementheile mit der Reihe nach abnehmender Spannung unter Pressung aufgeklebt, um beim Laufe über die Riemenscheiben eine zu starke Spannung der äusseren Riemenfasern zu verhüten.

Gerbung mit Elektrizität. Vor einigen Jahren wurde in Boston eine Gesellschaft „United States Electrical Leather Process Company“ für ein elektrisches Gerbverfahren gegründet. In einem Zimmer des obersten Stookwerks eines Hauses wurde der Process den Gerbern demonstriert. Eine Firma in Wisconsin gestattete der elektrischen Gesellschaft Probegerbungen mit ihrem Verfahren in ihrer Fabrik auszuführen. Gleichzeitig wurde eine Parallelgerbung ohne Elektrizität ausgeführt, wobei sich herausstellte, dass die Verwendung der Elektrizität gar keinen Vortheil bot, womit dieses Verfahren in Amerika abgethan war. Nun soll versucht werden, in Europa die Gerber für das elektrische Verfahren zu interessiren (Gerber 1904, 35).

Die Herstellung von Känguruhleder beschreibt ausführlich B. Kohnstein (Gerber 1904, 97).

Die Chromgerbung im Kleinbetrieb bespricht W. Eitner (Gerber 1904, 127). Darnach kann es kleinen Betrieben nicht empfohlen werden Chromleder zu erzeugen.

Bleichen des Leders. Nach B. Kohnstein (Gerber 1904, 189) gibt es Naturbleiche und chemische Bleiche. Von den chemischen

Bleichprocessen ist besonders hervorzuheben: Das Bleichen mit Säuren, mit Oxalsäure, Schwefelsäure und schwefeliger Säure. Beim Schwefelsäure-Bleichprocess wird das Leder gewöhnlich mit einer 2 bis 3 Proc. Soda- oder Boraxlösung vorgewaschen und darauf mit einer 4 bis 5 Proc. Säurelösung nachgerieben, endlich mit Wasser gut abgespült. — Ein am häufigsten verwendeter Bleichprocess ist jener mit Bleizucker und Schwefelsäure. Auf 320 l Wasser bringt man 9 k Bleizucker in Lösung, wodurch die Leder gezogen werden. In ein anderes Gefäß setzt man auf dieselbe Menge Wasser 3,5 k Schwefelsäure, wo die Häute geschwenkt werden, endlich wird in kaltem Wasser gut abgespült. — Ein anderer Process ist der sogenannte Schwefelungs-Bleichprocess. Die Leder werden in einem Raume aufgehängt, worin Schwefel verbrannt wird. Die Verfahren unter Anwendung schwefeliger Säure haben den Nachtheil des unangenehmen Geruches, der dem fertigen Producte anhaftet. — Vielfach wurde das Bleichen lohgarer und sämisch gegerbter Leder mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure empfohlen, allein wegen der schädlichen Einwirkung wieder fallen gelassen. — Dagegen hat sich die Methode des sogenannten Oxydationsprocesses mit Baryum- oder Natriumsuperoxyd in Amerika auch für Leder stark eingebürgert. — Früher schon wurden mit Wasserstoffsuperoxyd als Bleichmittel Versuche angestellt und ergaben günstige Resultate, allein dieses Verfahren galt als zu kostspielig. Man griff daher zum billigeren und mehr activen Sauerstoff abgebenden Mittel, zum Natriumsuperoxyd.

Das Ausschlagen der Oberleder, besonders der Chromleder bespricht W. Eitner (Gerber 1904, 65 u. 173). Der Ausschlag bei Chromleder besteht entweder aus Fettstoffen oder es sind dies Mineralsalze, welche als Krystalle aus dem Leder hervortreten. Erstere kommen bei den feineren Chromledern vor, während Salze in der Regel nur bei solchen Ledersorten ausschlagen, welche nach Gewicht verkauft werden und die daher nach der Gerbung nicht nur nicht durch Waschen von den Begleitsalzen befreit, sondern denselben noch weiters Salze (gewöhnlich Natronsulfat oder Magnesiumsulfat) zugeführt erhalten. Chromschlagriemen und ähnliche Ledersorten zeigen oft weisse Ausschläge, welche ganz oder nur theilweise aus feineren Krystallen obiger Salze bestehen; bei letzterer Eventualität werden sie von Fettkrystalloiden begleitet. — Der Ausschlag von Fett besteht aus Krystalloiden fester Fettsäuren, zumeist Palmitinsäure. Diese werden bewirkt durch in der Haut vorhandene Fette, am häufigsten aber durch die bei der Gerbung und Appretur zugefügten Fette, besonders dem Klauenöl.

Untersuchung von Gerbstoffen. P. Gulden (Z. angew. 1904, 3) hat an den jetzt gebräuchlichen Verfahren mancherlei aussetzen. — J. Paessler (das. S. 449) vertheidigt dieselben.

Gerbstoffbestimmung ohne Hauptpulver. H. Wislicenus (Z. angew. 1904, 801 u. 5115) empfiehlt statt Hauptpulver Thonerde zu verwenden. Darnach directe Ermittlung des Gerbstoffes aus der Gewichtszunahme einer vorher im geschlossenen Gefäß abgewogenen

überschüssigen Menge Aluminiumoxyd und Controle aus der Abnahme beim Ausbrennen des Gerbstoffes. — In einem Becherglas werden etwa 100 g Aluminiumgriess, der auf etwa 1 mm Korngrösse abgesiebt ist, in 5proc. wässriger Natronlauge unter Schütteln oder Rühren eingetragen und nach wenigen Minuten unter Schwenken die schmutzige Lauge abgegossen, sobald die Wasserstoffentwicklung lebhaft zu werden beginnt. Nach mehrmaligem Durchspülen der Metallmasse wird diese Anätzung des Metalles mässiger wiederholt, indem man dem Waschwasser nochmals etwas Natronlauge zufügt und wieder bei lebhaftester Wasserstoffentwicklung abspült. Dem letzten Waschwasser setzt man nun ohne Rücksicht auf noch anhaftendes Aetznatron geringe Mengen conc. Sublimatlösung zu, schwenkt die Masse mit dem entstehenden grauen Schlamm kurz durch und spült dann wieder mehrmals kräftig. Dabei wird das sehr active Metallpaar Al(Hg) erzeugt, welches Wasser lebhaft zerlegt. Es scheint ein noch lockereres Material zu entstehen, wenn man zunächst noch das sehr festhaftende Wasser zum Theil mit Waschkohol wegspült und dann Aether mit einer geeigneten Menge Wasser (etwa gleiche Theile Wasser und Aluminium) nebst etwas Alkohol wieder zusetzt. Der Aether geräth nach und nach ins Sieden und dampft mit dem Alkohol und dem überschüssigen Wasser fort, wobei das poröse, feinstpulverige Hydroxyd aus dem Metallgriess emporwächst. Zu viel Wasser hemmt die Reaction. In diesem Material ist zunächst ein grosser Theil des Aluminiummetalles oxydirt. Dieser Theil wird zunächst durch ein sehr feines Sieb (bis $\frac{1}{2}$ mm Lochweite) abgesiebt. Der kalkig aussehende Rückstand kann ohne Weiteres durch geringfügiges Nachspülen mit dünner Natronlauge, dann mit geringem Zusatz von Sublimatlösung (oft auch ohne diese) reactivirt werden und liefert dann in gleicher Weise eine zweite grosse Portion des leichten Pulvers, das man in mehreren Stufen auf diese Weise leicht gewinnen kann. Man heizt in einer flachen Porzellanschale das Hydratpulver (in flacher Schicht) so vorsichtig an, dass keine wesentliche Verstäubung eintritt, und glüht schliesslich einzelne Proben im Porzellantiegel zur Analyse aus. — Zur Bestimmung der gerbenden Substanz werden in 100 oder 50 cc des vom Koch'schen Apparat gelieferten Auszuges oder der Extractlösung etwa 2,5 bis 3 g der hydratischen oder 2 bis 2,5 g der oxydischen Thonerde in mehreren Theilen eingetragen und mehrmals durchgeschüttelt, dann einige Stunden gut absitzen gelassen, bis die überstehende Flüssigkeit sich geklärt hat und durch Tüpfelprobe das Verschwinden der Eisenreaction festgestellt ist. In völlig klarer Lösung verschwindet die Reaction bald ganz. Die Thonerde adsorbirt weit rascher als Hautpulver. — Hat man gut ausgeglühtes Oxyd exsiccator trocken im geschlossenen Wägegöläschen abgewogen, so kann man nun am Saugfilter direct auf ein im Wägegöläschen bei 105° getrocknetes und gewogenes Filter filtriren, den Rückstand nach mehrmaligem Waschen mit kaltem Wasser im Trockenschrank oder besser im heizbaren Vacuumexsiccator zur Gewichtsconstanz bringen. Die Gewichtszunahme entspricht ohne Weiteres direct der

„gerbenden Substanz“, die man noch aus der Gewichtsabnahme bei vorsichtigem Ausbrennen bis zum schneeweissen Aussehen durch die ganze Masse controliren kann.

Zur Bestimmung der Gerbsäure empfiehlt W. P. Dreaper (Chem. N. 90, 111) Fällung mit Kupfersulfat und Bleiacetat.

Zum Nachweis von Verfälschungen von Quebrachextract empfiehlt Th. Körner (D. Gerberzg. 1904, Nr. 115) fractionirte Fällung des alkoholischen Auszuges mit Aether.

Chromirtes Hautpulver. F. Kopecky (Ledermarkt, Coll. 1904, 217) erhielt durch Mahlen von Haut, welche mit Chromsalzen nur unvollständig durchgerbt war, Auswaschen und Wiedermahlen des Productes ein Hautpulver, welches eine geringere Absorptionskraft als nicht chromirtes hatte, aber ein sehr gleichmässiges Aufsteigen in der Filterglocke zeigte. Bei Eichenholzextract wurde gute Uebereinstimmung bei Verwendung dieses chromirten und des Freiburger Hautpulvers gefunden, während bei anderen Materialien beträchtliche Differenzen beobachtet wurden.

Lederprüfung. W. Eitner (Gerber 1904, 334) warnt davor, auf Laboratoriumproben bei Uebernahme von Leder grosses Gewicht zu legen.

Bestimmung des Chromoxyds im Chromleder. Nach W. Appellius (D. Gerberzg. 1904, Sonderabdr.) wird die Lösung der Schmelze mit Salzsäure und Alkohol reducirt und das Chrom und Aluminium mit Ammoniak abgeschieden. Das gewogene Gemenge der Oxyde wird hierauf aufgeschlossen und das Chromoxyd in der Lösung der Schmelze mit Thiosulfat titirt. Aus der Differenz der erhaltenen Zahlen ergibt sich die Menge des vorhandenen Aluminiumoxydes.

Leim. Desinfectirt man nach E. Winternitz (Chemzg. 1904 Nr. 74) Knochen oder Leimleder, mit Formalin, so werden diese zwar vor Fäulniss geschützt, gleichzeitig aber wird dadurch ein Theil der Leimsubstanz unlöslich gemacht, d. h. die Ausbeute an Gallerte wird wesentlich herabgemindert. Selbst die schwächsten Zugaben machen sich bemerkbar und vermindern die Ausbeute an Leimsubstanz bis zu 12 Proc. Bei grösseren Zugaben von Formalin gelatiniren die Leimbrühen überhaupt nicht. Man darf deshalb das Formalin vor dem Verkochen der aus den Dämpfern erhaltenen Leimbrühe überhaupt nicht anwenden. Von da ab ergeben sich aber bei einer Maximalzugabe bis 0,5 Proc. Formalin, gerechnet auf 50grad. Leimbrühe, gewisse Vortheile. Bei neutralen Gallerten, die nicht geschwefelt sind, hat es sich gezeigt, dass diese bei einem Zusatze bis 0,5 Proc. Formalin, selbst im Sommer und auch bei feuchtester Witterung nicht schimmeln.

Vorbereitung von mineral- oder chromgarem Leder für die Leimbereitung. Nach Vogtmann & Cp. (D. R. P. Nr. 155 444) werden Abfälle von Leder, besonders von chromgarem Leder, etwa 10 Tage lang in verdünnter Schwefelsäure liegen gelassen, die Säure wird hierauf entfernt, die entgerbte Haut gründlich gewaschen

und behufs Entfernung der noch vorhandenen Säure mit Alkali behandelt. Die Behandlung mit Säure, mit Alkalien und das Waschen wird wiederholt. In dieser Weise wird das Leder vollkommen in Haut verwandelt und kann nun in bekannter Weise auf Leim verarbeitet werden.

Verfahren, um Gelatine und Gelatoidfolien spiegelnden Hochglanz zu geben. Nach Vereinigte Gelatine-, Gelatoidfolien- und Flitter-Fabriken (D. R. P. Nr. 148 281) werden Gelatine oder Gelatoidplatten mit spiegelndem Hochglanz erhalten, indem man die Platten zuerst, mit einer wässerigen Chininsalzlösung oder Aeskulinsalzlösung und dann nach dem Trocknen mit einer wässerigen Thalliumsalzlösung behandelt. Eine derart behandelte Gelatine lässt sich in beliebiger Weise färben, ohne dadurch ihren Hochglanz zu verlieren, und kann vorzugsweise zur Herstellung imitirter Schmuckkörper verwendet werden.

Verfahren zur Herstellung eines Klebemittels nach H. Hay (D. R. P. Nr. 155 741). Leitet man längere Zeit Ozon durch angefeuchtetes Agar-Agar, so wird dieses gebleicht, in kochendem Wasser leicht löslich und zeigt beim Erkalten keine Knötchenbildung. Es ist nach dem Erkalten leicht wieder zu schmelzen, löst sich nach dem Auftrocknen nicht in kaltem Wasser. Das Ozon-Agar ist daher als Zusatz zu Schlichten, zu Rohpapieren, bei der Herstellung lichtempfindlicher Papiere u. dgl. verwendbar.

Zur Herstellung eines Kleb- und Verdickungsmittels wird nach A. Katz (D. R. P. Nr. 149 461) die von schwefliger Säure und Sulfiten befreite Sulfitablauge der Zellstofffabriken mit Alkalichloraten versetzt und das Ganze so lange unter Druck gekocht, bis man an einer Probe erkennt, dass die in der Lauge enthalten gewesene Gerbsäure in Gallussäure und Zucker umgewandelt ist. Die neutral gemachte filtrirte Flüssigkeit wird nun mit 10 bis 30 Proc. Thierleim oder einem anderen Protein gemischt und die Mischung eingedampft.

Zur Herstellung eines festen Klebstoffes werden nach G. Schmalfuss (D. R. P. Nr. 149 550) Dextrin und arabisches Gummi in Pulverform mit Zucker- oder Seifenpulver gemischt, und das Ganze wird in Formen gepresst, z. B. in Platten. Diese Klebkörper erhärten nicht übermässig, und geben, oberflächlich mit einem Pinsel angefeuchtet, ihren Inhalt in ergiebiger Weise ab.

Zur Herstellung eines pulverförmigen, wasserlöslichen Klebemittels aus Seetang behandelt E. Herrmann (D. R. P. Nr. 145 916) Seetang in Natriumcarbonatlösung und filtrirt. Die erhaltene Natriumtangatlösung wird mit Kalk versetzt. Die Kalkverbindung wird getrocknet (unlösliches Calciumtangat) und mit Natriumcarbonatpulver gemischt. Dieses trockene Gemisch gibt mit Wasser das Klebemittel.

Verfahren zur Auflösung von Seetang durch kohlensaure Alkalien von E. Herrmann (D. R. P. Nr. 155 399) ist dadurch gekennzeichnet, dass die wässerige Lösung nach der Fällung mit Kalkmilch

oder Kalkwasser und Filtriren mit Kohlensäure behandelt wird, zum Zwecke, die Verwendung der Lauge zum Auflösen von Sestang zu ermöglichen.

Holzconservirung.

Zur Herstellung einer längere Zeit haltbaren Emulsion aus Theeröl und wässriger Chlorzinklösung wird nach Angabe des Berliner Holz-Comptoir (D. R. P. Nr. 152 179) durch die auf etwa 60 bis 70° erwärmte Theeröl-Holztheerlösung zunächst Luft hindurchgeleitet und dann die warme Chlorzinklösung unter Fortsetzung der Luftrührung zugegeben.

Zur Behandlung von rohen Theer- und Mineralölen mit Bleisalzen zur Gewinnung eines geruchschwachen, viscosen Oeles für Conservirungs-, Desinfections- und Imprägnirzwecke und eines schwefelfreien, leichten Oeles für Brenn- und Motorzwecke erhitzen die Rütgerswerke (D. R. P. Nr. 153 585) die mit dem Bleisalz, zweckmässig mit basischem oder neutralem Bleiacetat, in wässriger Lösung versetzten Oele und destilliren unter gleichzeitigem Einleiten von überhitztem Wasserdampf, bis etwa 20 Proc. des Oeles übergetrieben sind. — 100 k Bleiacetat werden in 450 k Wasser gelöst und 100 hk Anthracenöl zugesetzt. Unter Erwärmen bis auf etwa 180° wird nun so lange überhitzter Dampf durchgeleitet, bis 22 Proc. des Oeles übergegangen sind.

Zum Imprägniren von Holz wird nach G. Rütgers (D. R. P. Nr. 151 020) eine Theerölharzseifenemulsion verwendet, welche ganz oder der Hauptsache nach mittels Ammoniaks oder geeigneter Ammonsalze als Verseifungsmittel hergestellt ist.

Zum Imprägniren und Feuersichermachen von Holz mittels Ammonsulfats und Borsäure wird dasselbe nach Beaulieu-Marconnay (D. R. P. Nr. 152 006) bei einer Temperatur unter 100°, zweckmässig bis zu 60°, mit einer Ammoniak enthaltenden Lösung von Ammonsulfat und Ammonborat behandelt.

Apparat zum Imprägniren von Langhölzern von H. E. Kruskopf (D. R. P. Nr. 145 633). — Holzimprägnirvorrichtung der Holzfärberei und Imprägniranstalt (D. R. P. Nr. 147 640).

Zum Imprägniren von Grubenhölzern u. dgl. bleiben nach Radermacher (D. R. P. Nr. 153 918) die Hölzer auf dem Transportwagen und werden mit diesem in den Imprägnirbehälter eingefahren. Die Wagen werden gestürzt und so mit dem Holz nach unten in eine die Imprägnirflüssigkeit enthaltende offene Grube versenkt und nach beendigter Imprägnirung herausgehoben und wieder aufgerichtet, so dass sie für den Weitertransport fertig sind.

Grubenholzimprägnirung. Auf Grund der bisherigen Erfahrungen hinsichtlich der Ausführung der Grubenholzimprägnirung durch Untertauchen in ein Theerölbad lassen sich folgende Grundsätze

aufstellen: Das Holz muss möglichst trocken sein. Am geeignetsten ist Holz, das im Winter geschlagen und daher fast saftlos ist. Durchregnetes Holz ist zum Imprägniren nicht geeignet. Die Lagerräume für das zum Imprägniren bestimmte Holz sollen daher in einfacher Weise überdacht sein, oder es soll nur bei trockener Witterung imprägnirt und für regnerische Tage auf Lager gearbeitet werden. — Das Holz muss gut entrindet sein. — Die Imprägnirflüssigkeit muss mindestens eine Temperatur von 70° haben und frei von Wasser sein. — Rundholz muss mindestens 15 bis 20 Minuten in dem auf 70° erwärmten Bade liegen bleiben. — Das frisch imprägnirte Holz muss trocken, gegen Regen geschützt, gelagert werden, damit das aussen noch anhaftende Oel noch einziehen kann. — Schnittflächen, welche an imprägnirtem Holze beim Setzen in der Grube angebracht werden, müssen, da sie den Werth der Imprägnirung beeinträchtigen, nachträglich in der Grube mit der Imprägnirflüssigkeit überpinselt werden. — Bassins aus Eisenblechen sind zur Ausführung der Imprägnirung am geeignetsten. Gemauerte Bassins empfehlen sich weniger wegen ihrer Porosität und der damit verbundenen Möglichkeit des Durchsickerns der Imprägnirflüssigkeit. Die Bassins sollen über der Erdoberfläche liegen, denn die in der Erde befindlichen haben den Nachtheil der schlechteren Reinhaltung und schwierigeren Reinigung; falls sie aus Eisenblechen bestehen, ist ausserdem noch die Gefahr des leichteren Durchrostens vorhanden. (Gl. 1904, Nr. 15.)

Neue Bücher ¹⁾.

R. Benedikt: Analyse der Fette und Wachsorten. 4. Aufl.
bearbeitet von F. Ulzer. (Berlin, Jul. Springer.) Pr. 18 Mk.

J. Borgmann: Die Rothlederfabrikation. (Berlin, M. Krayn.)

G. Cohn: Die Riechstoffe. (Braunschweig, Vieweg & Sohn.)
Pr. 6 Mk.

Verf. gibt einen guten Ueberblick über die Chemie der Riechstoffe; die Technologie derselben wird nur kurz erwähnt.

M. Delbrück: Maercker's Handbuch der Spiritusfabrikation. 8. Aufl. (Berlin, P. Parey.) Pr. 22 Mk.

K. Dieterich: Helfenberger Annalen für 1903. (Berlin, J. Springer.)

Auch das vorliegende Heft enthält zahlreiche beachtenswerthe Mittheilungen über Arzneimittel u. dgl.

Sammlung Götschen:

H. Bauer: Chemie der Kohlenstoffverbindungen. Heft 1 bis 4. — H. Bucherer: Die Theerfarbstoffe. — E. Wedekind: Stereochemie.

Kurz, gemeinverständlich.

F. Goppelsroeder: Studien über die Anwendung der Capillaranalyse bei Harnuntersuchungen und bei vitalen Tinktionsversuchen. (Basel, Naturforschende Gesellschaft.)

Fleissige Arbeit, die allen Interessenten zu empfehlen ist.

G. Heinzelmann: Jahrbuch des Vereins der Spiritusfabrikanten in Deutschland und des Vereins der Stärkeinteressenten in Deutschland für 1904. (Berlin, P. Parey.)

Recht beachtenswerth.

Der Kaffee. Gemeinfaßliche Darstellung der Gewinnung, Verwerthung und Beurtheilung des Kaffees und seiner Ersatzstoffe. Herausgegeben vom Kaiserlichen Gesundheitsamt. (Berlin, Jul. Springer.)

1) Der leichteren Uebersicht wegen werden alle Bücher, welche dem Verf. des Jahresberichtes nicht eingeschickt wurden und die, welche nicht besonders empfehlenswerth sind, lediglich mit Titel angeführt.

G. Kassner: Ueber eine neue Verbindung des Rohrzuckers. (Münster, Eichendorff'sche Buchhandlung.)

W. Krüger: Zuckerindustrie-Kalender für 1904/05.

J. Lewkowitsch: Chemische Technologie und Analyse der Oele, Fette und Wachse. (Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn.)

Der 1. Band behandelt die Analyse, der 2. Band besonders die Technologie der Fette, Eigenschaften derselben u. s. w., Alles in vortrefflicher Weise, so dass das Buch in jeder Beziehung zu empfehlen ist.

F. Lafar: Handbuch der technischen Mycologie. 2. Aufl. (Jena, G. Fischer.)

F. Linke: Die Malerfarben. (Stuttgart, C. Böhle.)

J. Möller: Die elektrochemische Reduction der Nitro-derivate organischer Verbindungen in experimenteller und theoretischer Beziehung. (Halle, W. Knapp.) Pr. 4 Mk.
Gut und empfehlenswerth.

A. Maurizio: Getreide, Mehl und Brot. (Berlin, P. Parey.) Pr. 10 Mk.

E. Noelting und A. Lehne: Anilinschwarz und seine Anwendung in Färberei und Zeugdruck. 2. Aufl. (Berlin, Jul. Springer.)

R. Pauli: Die Synthese der Azofarbstoffe. Leipzig, J. A. Barth.) Pr. 30 Mk.

Bericht von Schimmel & Cp. (Gebr. Fritzsche) in Miltitz bei Leipzig. April u. October 1904.

Die Berichte enthalten werthvolle Mittheilungen über ätherische Oele und Essenzen.

P. L. Sherman: The Guttapercha and Rubber of the Philippine Island (Manila, Bureau of public printing).

Die mit vielen schönen photographischen Abbildungen versehene Schrift ist recht beachtenswerth.

F. Stolle: Handbuch für Zuckerfabrikschemiker. (Berlin, P. Parey.) Pr. 15 Mk.

F. C. Theis: Die Strangbleiche baumwollener Gewebe. (Berlin, M. Krayn.)

G. Ullmann: Die Apparatefärberei. (Berlin, Jul. Springer.) Pr. 6 Mk.

Jubiläum des Jahresberichtes über die Leistungen der chemischen Technologie von F. Fischer.

G. Lunge (Z. angew. 1905, 441) schreibt bei Besprechung der 25 Bände Jahresberichte:

Ferdinand Fischer hat es verstanden, die ihm anvertraute, verantwortliche Aufgabe in schönster Weise zu lösen, und er darf mit Stolz darauf hinstellen, dass „Fischer's Jahresbericht“ eine noch viel weitere Verbreitung als sein Vorgänger hat, und dass keine öffentliche Bibliothek, aber auch kein die Praxis ausübender, der deutschen Sprache mächtiger Chemiker ihn entbehren möchte oder entbehren könnte. Stückweise Berichte über einzelne Fächer, sowie kurze Zusammenfassungen der Literatur des Gegenstandes erscheinen ja selbstverständlich an verschiedenen Orten und in verschiedenen Sprachen, aber Niemand hat es bisher in irgend einer Sprache gewagt, dem Fischer'schen Jahresberichte als zuverlässiger und genügend ausführlicher Belehrungsquelle den Rang ablaufen zu wollen. Noch erhalten wir stets jeweilen als Frühlingsbote diesen Band, zu dem wir uns immer in erster Linie wenden, um zu erfahren, was es Neues in unserem Fache im Verlaufe des vergangenen Jahres gegeben hat, und dessen frühere Bände wir nachschlagen müssen, um uns darüber zu belehren, was schon vorher geschehen ist.

Dabei hat es Fischer verstanden, trotz des lawinenhaften Anschwellen seines Stoffes den Umfang des Berichtes nicht über das frühere Maass ansteigen zu lassen, und ihm dadurch die unentbehrliche Uebersichtlichkeit zu wahren. Und nochmals sei hervorgehoben, dass ihn bisher nichts, auch nicht persönliches Leiden, davon abgehalten hat, sich den Ruhm der Zuverlässigkeit und Pünktlichkeit zu bewahren, der doch für ein solches Unternehmen den eigentlichen Werth ausmacht.

Ich bin der Zustimmung aller wissenschaftlichen, praktischen und literarischen Fachgenossen sicher, wenn ich Ferdinand Fischer unser aller herzlichsten Dank für die langjährige treue Erfüllung seiner schweren Aufgabe darbringe, wenn ich ihn zu diesem Jubiläum beglückwünsche und die Hoffnung ausspreche, dass es ihm noch viele Jahre vergönnt sein möge, sein schönes Werk in gleichem Sinne wie bisher fortzuführen.

Specialhandel des deutschen Zollgebiets für das Jahr 1904 in systematischer Ordnung. Mengen und Werthe.

1. Nach 4 Hauptabtheilungen und im Ganzen.

Hauptabtheilungen	E i n f u h r		A u s f u h r	
	hk — 100 k	1000 Mk. ¹)	hk — 100 k	1000 Mk. ¹)
a) Rohstoffe für Industriezwecke . . .	384 287 730	3 100 006	326 752 744	1 226 109
b) Bearbeitete Waaren	22 244 236	1 226 502	33 605 242	3 451 845
c) Nahrungs- und Genussmittel, Vieh ²)	82 372 062	1 964 482	28 178 939	494 543
d) Edelmetalle, roh oder gemünzt . . .	13 984	497 774	3 510	86 864
e) im Ganzen (a bis d)	488 868 012	6 788 764	388 540 435	5 259 361

2. Nach systematisch geordneten Gruppen.

Gruppen	E i n f u h r		A u s f u h r	
	hk — 100 k	1000 Mk.	hk — 100 k	1000 Mk.
I. Vieh und andere lebende Thiere	2 618 614	251 187	203 021	21 144
II. Sämereien und Gewächse f. Aus- saat, Futter und Gärtnerei u. s. w.	2 224 616	82 146	880 441	38 952
III. Abfälle, Düngungsmittel und ver- schiedene thierische Erzeugnisse	26 916 682	223 632	7 154 092	44 120
IV. Brennstoffe	158 326 685	172 188	217 932 679	299 789
V. Nahrungs- und Genussmittel:				
Rohstoffe	74 245 695	1 381 647	15 148 298	188 634
Bearbeitete Waaren	5 507 753	331 648	12 827 625	284 765
VI. Rohstoffe und bearbeitete Waaren der Fette, fetten Oele und Mine- ralöle:				
Rohstoffe	10 427 259	234 903	436 246	15 964
Bearbeitete Waaren	18 404 058	152 380	758 199	34 515
VII. Rohstoffe und bearbeitete Waaren der chemischen Industrie und Pharmacie:				
Rohstoffe	20 603 934	244 467	9 505 402	55 395
Bearbeitete Waaren	3 062 577	122 804	9 174 101	418 109
VIII. Rohstoffe und bearbeitete Waaren der Asbest-, Stein-, Thon- und . Glasindustrie:				
Rohstoffe	21 730 590	53 230	26 795 724	51 968
Bearbeitete Waaren	2 296 315	20 720	6 443 769	163 435

1) Die Berechnung ist nach den für 1903 festgestellten Einheitswerthen erfolgt.
2) Bei Vieh sind auch andere lebende Thiere eingerechnet.

Gruppen	E i n f u h r		A u s f u h r	
	hk	1000 Mk.	hk	1000 Mk.
IX. Rohstoffe u. bearbeitete Waaren der Metallindustrie, mit Ausnahme von Maschinen, Instrumenten und Apparaten ¹⁾:				
Erze	71 237 510	158 999	35 411 285	18 225
Rohe unedle Metalle, auch gemünzt ²⁾	5 275 872	240 098	8 269 379	115 935
Einfach bearb. Gegenstände ³⁾	588 731	14 104	12 818 230	194 610
Fertige Waaren	472 091	31 313	8 615 561	453 518
X. Rohstoffe u. bearbeitete Waaren der Holz-, Schnitz- und Flechtindustrie:				
Rohstoffe	27 276 965	187 205	1 772 488	50 094
Einfach bearb. Gegenstände ⁴⁾	23 866 847	160 266	1 698 876	20 635
Fertige Waaren	465 881	37 576	782 748	75 072
XI. Rohstoffe u. bearbeitete Waaren der Papierindustrie:				
Rohstoffe und Halbzeug (Halbstoff)	4 481 034	31 131	1 768 103	20 417
Bearbeitete Waaren	241 071	13 935	1 727 056	115 516
XII. Rohstoffe u. bearbeitete Waaren der Leder-, Wachstuch- und Rauchwaarenindustrie:				
Rohstoffe	1 572 897	238 411	534 800	81 945
Bearbeitete Waaren	157 807	175 150	274 843	270 844
XIII. Rohstoffe u. bearbeitete Waaren der Textil- und Filzindustrie; Kleider:				
Rohstoffe	9 539 088	1 024 406	1 729 308	191 703
Bearbeitete Waaren	789 757	452 443	1 434 719	1 076 967
XIV. Rohstoffe u. bearbeitete Waaren der Kautschukindustrie:				
Rohstoffe	174 070	89 820	45 691	16 357
Bearbeitete Waaren	17 794	12 085	132 561	51 870
XV. Eisenbahnfahrzeuge, Schiffe; gepolsterte Wagen und Möbel ⁵⁾	461 353	11 562	521 365	18 913
XVI. Maschinen, Instrumente und Apparate	792 750	110 327	2 034 095	391 933
XVII. Kurzwaaren und Schmuck; Spielzeug	9 762	28 325	387 202	196 562
XVIII. Gegenstände der Literatur und bildenden Kunst	78 020	57 882	257 026	169 720
Unvollst. angemeldete Waaren dazu:	—	—	61 397	14 600
Edelmetalle	13 984	497 774	3 510	86 864

1) Edelmetalle sind am Schlusse besonders aufgeführt. — 2) Von Eisen sind hierzu außer Roheisen, Bruch Eisen und Eisenabfällen noch Luppen Eisen, Rohschienen und Ingots gerechnet. — 3) Hierunter Stab- und fassonirtes Eisen; Radkrans- und Pflugecharen Eisen; Draht, Platten und Bleche; Blei, Zinn und Zink gewalzt u. s. w. — 4) Hierunter Bretter, Bohlen, gesägte Kanthölzer, Naben, Felgen, Speichen, Fassadeisen, Stabholz, Fourniere, uneingelegte Parkettbodentheile, Holzdraht, Horn- und Flechbeinstäbe u. s. w. — 5) Die Werthe der ein- und ausgeführten Eisenbahnfahrzeuge und Schiffe werden angemeldet.

Waarengattung	E i n f u h r		A u s f u h r	
	1904	1902	1904	1902
	1000 Mark		1000 Mark	
Drogerie-, Apotheker- und Farbewaaren (vgl. Bd. 1 S. 589).				
Aether in Fässern	0	1	609	475
„ in Flaschen u. dgl.	1	2	111	83
Celloidin, Collodium	0	2	50	53
Oele, ätherische, nicht bes. genannt .	6 682	6 249	6 874	5 642
Blei-, Farben- u. Pastellstifte, Zeichenstifte, Zeichenkreide	483	374	6 321	5 289
Graphit in kleinen Tafeln; Karbonstifte als Schmiermittlersatz . .	20	14	7	8
Chloroform	2	4	152	144
Essenzen u. dgl., alkohol- oder ätherhaltige (Menthol u. dgl.)	2 857	156	812	859
Kartoffelfuselöl	10	0	114	158
Lacke, Lackfirnisse, Schellackkitt .	2 082	1 884	2 589	2 269
Maler- und Waschfarben, Tusche, auch in Kasten	180	149	2 059	2 001
Ultramarin	46	42	2 390	2 214
Wachholderöl, Rosmarinöl	47	60	50	41
Zündhölzer, Zündkerzen	98	129	787	795
Kali-Blutlaugensalz	1	19	706	788
Cyankalium	3	5	4 604	5 537
Natron-Blutlaugensalz	—	14	287	219
Oxalsäure, oxalsaures Kali	2	0	1 667	1 917
Oelfirnis	319	295	271	309
Aetzkali	18	14	8 737	5 522
Aetznatron	14	21	1 093	1 215
Alaun; Thonerde, künstliche, schwefelsaure u. dgl.	22	21	2 521	2 924
Barytweiss	0	0	397	321
Buchdrucker-, Kupferdruckerschwärze	22	30	2 033	1 725
Chlorkalk	77	6	2 707	3 266
Farbholzauszüge	2 212	2 223	704	905
Gelatine, Cylinderlack	343	250	1 791	1 793
Hansenblase, echte und unechte . .	301	232	111	71
Kitte, nicht besonders genannt . .	19	16	39	29
Leim, auch sog. elastischer, Leimgallerte	1 389	1 586	3 006	3 347
Russ und Russbutten	454	405	845	654
Siegellack	24	18	135	131
Sprengstoffe, nicht anderweit genannt	235	103	5 641	6 067
Tinte, Tintenpulver	127	139	628	585
Wagenschmiere ohne Mineralöl und Mineralfett	4	3	25	52
Wichse	55	58	600	439
Zündwaaren, nicht besonders genannt	97	101	1 894	1 432
Natron, doppelkohlensaures	17	12	328	205
Soda, calcinirte; Kesselsteingegenmittel, sodahaltige	17	11	4 032	3 063
Potasche	567	591	3 664	4 684
Soda, krystallisirte	3	4	175	141

Waarengattung	E i n f u h r		A u s f u h r	
	1904	1902	1904	1902
	1000 Mark		1000 Mark	
Wasserglas	6	14	536	364
Eiweissstoffe, Käsestoff; frisches Eiweiss	2 761	1 013	1 374	379
Alizarin	64	242	14 906	16 129
Alkaloide und deren Salze (Chinin u. dgl.)	6 360	5 761	6 726	9 187
Aloë	168	94	104	52
Ammoniak, kohlensaures u. dgl.; Salmiakgeist	1 472	1 231	1 553	1 675
Ammoniak, schwefelsaures	8 440	9 718	2 567	1 321
Anilinöl, Anilinsalze u. dgl.	1 793	1 126	19 772	14 692
Anilin- und andere Theerfarbstoffe	4 382	3 654	92 492	89 299
Anthracen	141	590	5	32
Antifebrin, Acetanilid u. dgl.	4	1	74	76
Antipyrin, Antipyreticum u. dgl.	113	269	575	801
Arsenik, weisses	142	101	283	416
Arsenverbindungen	21	21	631	447
Barytsalze, nicht besonders genannt	46	14	1 170	1 174
Chlorbaryum	206	192	428	327
Benzoësäure	14	7	614	816
Pariser und anderes reines Blau	5	18	461	387
Berliner und anderes gemischtes Blau	53	42	407	544
Bleiweiss	199	121	4 742	5 721
Bleizucker, Bleiessig	16	36	817	626
Borax, Borsäure	487	385	910	941
Brechweinstein und andere Antimonpräparate	441	675	1 350	1 288
Brom	20	1	675	573
Bromkalium und andere Brompräparate	71	64	1 561	1 552
Calciumcarbid	3 473	2 765	131	22
Canthariden	93	71	45	34
Chinarinde	5 125	5 160	291	216
Chinin, Chininsalze, Chininpräparate	144	98	5 724	8 359
Chlorcalcium	3	10	95	81
Chlorkalium	7	27	19 918	14 969
Chlormagnesium	2	1	660	583
Kali und Natron, chlorsaures, nicht in Hülsen	1 098	1 014	431	417
Chromalaun	2	4	486	334
Kali, chromsaures	355	240	518	500
Natron, chromsaures	59	78	519	684
Citronensäure, Citronensaft	1 236	714	439	362
Cochenille	207	112	78	24
Dividivi	1 848	1 772	539	366
Eis	567	212	117	126
Eisenaalaun, Eisenbeizen	68	42	51	37
Eisenoxyd, rothes; Eisenmennige	267	247	272	223
Erzeugnisse, rohe, zur Bürstenfabrikation u. dgl.	4 200	3 996	1 742	1 625
Espartogras (Alfa)	108	84	67	9
Blauholz	2 434	2 345	471	620

Waarengattung	E i n f u h r		A u s f u h r	
	1904	1902	1904	1902
	1000 Mark		1000 Mark	
Gelbholz	149	244	54	51
Rothholz	197	193	68	81
Galläpfel	2 874	2 783	252	141
Gerbsäure	171	205	2 098	1 911
Quebrachoholzauszug	3 467	1 722	3 710	2 942
Andere Gerbstoffauszüge	5 872	3 745	660	517
Glycerin, gereinigtes	1 559	1 402	3 252	1 718
Glycerin, rohes	4 241	3 249	569	308
Goldpräparate, Goldsalze	74	28	2 658	2 678
Gummi, arabisches, Senegal-, Tra- ganth-Gummi	4 006	4 079	1 815	1 359
Holzgeist	3 941	3 949	1 597	1 297
Indigo	1 560	3 687	22 698	18 462
Indigocarmin	13	11	53	70
Insectenpulverblumen, auch gepulvert	449	463	143	135
Jod	4 901	3 960	576	458
Jodkalium und andere Jodpräparate	190	187	3 308	2 882
Irländisches und isländisches Moos	179	121	17	15
Kali und Kalimagnesia, schwefelsauer	15	32	8 630	5 404
Kalk, holzessigsaurer	2 730	2 477	25	8
Kalk, nicht besonders genannt, citro- nensaurer u. dgl.	832	198	150	77
Campher	3 780	3 680	1 105	1 871
Carbolsäure	1 669	1 907	2 101	1 678
Catechu	2 608	2 914	797	457
Knochenasche	76	89	138	97
Knochenkohle	637	591	452	382
Knochenmehl	2 434	3 173	1 415	1 069
Knopporn, Eckerdopporn, Valonea	2 601	2 329	149	149
Kohlensäure	60	63	522	337
Krapp	27	41	31	26
Kupferfarben	103	48	682	749
Lackfarben	7	4	1 308	1 186
Lakritzensaft	607	577	179	164
Magnesia, künstliche, kohlensaure	30	16	179	126
Manganpräparate, Mangansalze	146	292	742	724
Mennige	223	179	2 490	2 428
Milchzucker, Milchsäure	149	119	492	305
Mineralwasser	2 641	2 784	8 369	8 510
Myrobalanen	1 945	1 543	91	96
Naphtalin	871	974	374	344
Natron, schwefelsaures und saures schwefelsaures	288	219	1 206	1 581
Natron, schwefligsaures und unter- schwefligsaures	26	23	532	406
Nickeloxyd	242	5	79	67
Opium	1 082	921	220	65
Orseille, Orseilleextract, Persio, Lakmus	62	36	52	27
Palm-, Cocosnüsse u. dgl.	425	299	52	38
Phosphor	577	711	767	697

Waarengattung	E i n f u h r		A u s f u h r	
	1904	1902	1904	1902
	1000 Mark		1000 Mark	
Pikrinsäure	103	19	686	594
Quebrachoholz, unzerkleinert (zerkleinert)	9 282	8 196	212	92
Quercitron	119	80	8	2
Rhabarberwurzel, getrocknet	316	283	167	154
Safflor	1	1	1	0
Salicylsäure, salicylsaures Natron	65	171	921	1 106
Chilesalpeter	89 846	81 729	3 846	2 726
Kalisalpeter	989	755	4 162	3 894
Salpetersäure, Salpetersalzsäure	395	330	757	495
Salzsäure	144	98	371	492
Schiesspulver	91	94	2 232	1 390
Schwefel	4 513	3 444	170	66
Schwefelkalium, Schwefelnatrium	39	60	823	913
Schwefelkohlenstoff	—	7	50	50
Schwefelsäure	724	1 221	2 371	2 622
Seegras, Seetang, Pflanzen- und Waldhaar, Moos	993	1 221	261	273
Silbersalze	143	140	880	870
Steinkohlentheeröle, leichte (schwere)	1 084	1 898	1 098	667
Süsstoffe, künstl. (Saccharin, Zuckerrin, Dulcin u. dgl.) ¹⁾	—	677	186	430
Sumach	875	759	20	30
Superphosphat	5 021	6 562	7 471	5 058
Terpentinöl und anderes Harzöl	21 304	16 994	1 457	1 081
Vitriol				
blauer (Kupfervitriol)	685	900	904	505
grüner (Eisen- und gemischter Vitriol)	23	24	105	131
weisser (Zinkvitriol)	0	0	83	83
Weberkarden (Rauhkarden)	1 426	1 177	818	753
Weinhefe, trockene und teigartige	1 526	1 782	0	0
Weinstein	1 964	1 355	1 233	988
Weinsäure	335	345	2 523	2 211
Wermuth, getrocknet	6	11	1	1
Wurmsamen, getrocknet, auch gepulvert	189	68	118	62
Zinkasche (Zinkgrau, Zinkstaub), Zinkweiss, Ofenbruch	2 374	1 463	7 651	7 713
Lithopon	82	7	1 894	1 983
Zinnober, rother	75	61	946	999
Zinnpräparate, Zinnsalze	75	88	491	392
Bronze- und Chromfarben	75	187	5 160	4 151
Druckfarben, bunte	51	63	306	227
Farbstoffe, Gerbstoffe, Farben, nicht besonders genannt (Algarobilla)	489	735	828	1 244
Erzeugnisse, rohe, zum Gewerbe- oder Heilgebrauche, nicht besonders genannt	8 256	6 475	3 288	2 911

1) Einfuhrverbot seit 1. April 1903.

Waarengattung	E i n f u h r		A u s f u h r	
	1904	1902	1904	1902
	1000 Mark		1000 Mark	
Bittersalz	1	1	333	268
Schlempekohle	161	50	248	183
Fabrikate und Präparate, che- mische, nicht besonders genannt				
zu technischen Zwecken	7 767	6 228	17 589	16 558
zu pharmaceutischen Zwecken	1 727	1 452	6 874	5 522
Strontianpräparate	0	22	302	387
Kreide, geschlämmte	274	257	94	81
Farben, unvollständig angemeldet . .			26	32
Drogerie- und Apothekerwaaren, un- vollständig angemeldet	Nur für die Ausfuhr		1 069	939

Autoren-Register.

- Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, Phenyläther-o-carbonsäure 49.
— Indophenole 50.
— Pyrogallol 92.
— Jodpräparate 108.
— Bromlecithin 110.
— Riechstoffe 128.
— Schwefelfarbstoff 141. 142.
— Farbstoff 142. 156.
— Monoazofarbstoffe 179. 211.
— Haarefärben 419.
— Solaminblau FF 428.
— Schwefelindigo B 423.
— Photographie 479.
Administration der Minen von Buchsweiler, Ferrocyanatnatrium 18.
Ahrens, F. B., Steinkohlentheerbasen 25.
Akselrod, G., Öle 500.
Aktiebolaget Sterilisator, Sterilisierapparat 303.
Alexander, P., Kautschuk 510.
— Schwefelbestimmung 511.
Ampère Electrochemical Comp., Cyanide *14.
Andrlik, K., Zuckerrüben 228.
— Pressdiffusion 231.
— Saturation 243. 244.
— Grünsirupe 265.
— Betain 273.
Anilinfarben- und Extractfabriken vorm. J. R. Geigy, Monomethyldiamidodiarylmethan 55.
— Farbstoffe 161. 162.
Appel, O., Kartoffel 220.
Appelius, W., Chromleder 532.
Arledter, F., Harzentfärben 500.
Arnold, C., Fleischextract 297.
Aslop, J. N., Mehlbleichen 294.
Aulard, A., Raffinationsverfahren 269.
Aumach, H. T., Gerberei 525.
Austel, F., Waschmaschine 407.
Aymé, L., Parakantschuk 504.
Bach, E., Traubenbeermaschine 318.
Badische Anilin- und Sodafabrik, aromatische Amine 51.
— Säurenitrile 52.
— Anthranylsäure 53.
— Acetylphenylglycin-o-carbonsäure 54.
— Amidoacetylphenylglycin 54.
— Dibromfluoran 64.
— Chlornaphtylamin 65.
— Nitramine 66.
— Indigo 133. 134.
— Indol 135.
— Indoxyl 134.
— Bromderivate 135.
— Schwefelfarbstoff 143. 144. 145. 146.
— Baumwollfarbstoff 144.
— blauer Farbstoff 147.
— Naphtalinfarbstoffe 165.
— Anthrachinon 165.
— Anthracenfarbstoffe 166. 167. 168. 169. 170.
— Phenylglycincarbonsäure 156.
— orange Farbstoff 157.
— Oxyazofarbstoffe 179. 185. 186.
— Disazofarbstoffe 181.
— Monoazofarbstoffe 184. 185. 186. 212.
— Farblack 211. 214.
— Indigo-Hydrosulfit-Küpen 410.
— Buntreserven 414.
— Anthrachinongrün GX 424.
— Indanthren CD 424.
— Säureviolett 424.
Baeger, R., Schleudermaschine 336.
Baker, J. L., Hefenextract 314.
Bamberger, H., Formaldehyd 10.
Bandrowski, F. v., Hefe 307.

- Barallon, A., Celluloid 511.
 Barbe, L. E., Färberei 408.
 Barber, W. M., Papier 475.
 Barbet, E. A., Rohspiritus *373.
 Bardin, B., Spiritus 376.
 Barge, R., Toluolsulfamid 37.
 Barnstein, F., Futterknochenmehl 306.
 Barth, Sudhausausbeute 339.
 Basler chemische Fabrik, Monooxy-anthrachinon 75.
 Bataille, E., Fettstoffe 480.
 Bau, A., Melibiose 280. 313.
 — Fettsäuren 315.
 Baudot, J., Entfetten *387.
 Bauer, H., Kohlenstoffverbindungen 536.
 Bauer & Cp., Eiweisspräparat 302.
 Baur, H., Seife 498.
 Beaulieu-Marconnay, Holz 534.
 Beck, R., Muldentrockner *237.
 Becker, H., Cognac 375.
 Behrens, J., Hopfen 835.
 Beilby, G. E., Cyanindustrie 22.
 Benckendorf, K., Malzausbeute 338.
 Bendel, E., Zucker 267.
 Bendel, J., Ramie *396.
 Benedek, P., Wein 318.
 Benedikt, R., Wachsorten 536.
 Bennemann, W., Entzuckern 275.
 Benz, G., Kohlehydrate 305.
 Bergmann, E., Fette 480.
 Bergsten, C., Hefe 343.
 Berliner Holz-Comptoir, Theeröl 534.
 Berliner, Th., Fette 480.
 Berndal, F., Diffusionsabwässer 229.
 Bernegau, L., Trinkmilch 297.
 Bernhard, G., Malzwender 324.
 Bernheim, R., Faserstoffe 408.
 Besthorn, E., Chinolincarbonsäuren 164.
 Beutin, A., Fichtennadelöl 133.
 Bevan, E. J., Cellulose 398.
 Beythien, A., Fruchtsäfte 304.
 Biltz, W., Färbetheorie 452.
 Binz, A., Färbetheorie 452.
 — Farbstoffbildner 452.
 — Indigoküpe 452.
 — Hydrosulfit 469.
 Bleisch, C., Mälzerei 327.
 — Gerste 321. 322.
 — Sudhausausbeute 339.
 — Brauverfahren 341.
 Blume, R., Harzöl 499.
 Blumer, E., Stärke 224.
 Bobet, R., Vulcanisation 507.
 Bock, Ch. de, Buttersterilisiren 298.
 Bock, W., Schnitzelpresse 237.
 Bockhout, Käse 300.
 Bocks, E., Färbevorrichtung *398.
 Bode, G., Darrmalz 358.
 Bögel, F., Gerbmittel 513.
 Boehringer & Söhne, Xanthin 99.
 — Xanthincarbonsäure 100.
 — Dichlorcaffein 101.
 — Aminotheophyllin 101.
 — saure Azofarben 187.
 Bogojawlensky, N., Destillirapparat 373.
 Bokelberg, G., Fettdestillation *495.
 Bokorny, Th., Gährung 316.
 Bolis, A., Melassefutter 275.
 Bolland, L., Malzdarre *325.
 Bolom, A., wasserd. Stoffe 422.
 Book, G., Cyaninfarbstoffe 164.
 Borgmann, J., Rothlederfabrikation 536.
 Born, A., Wollereinigen *385.
 Bots, H., Schwefelfarbstoff 155.
 Botzong, J., Waschmaschine 407.
 Bourcart, P., Mercerisiren 404.
 Brand, J., Fluorammonium 348.
 Brauerei Gross-Crostitz, Malzdarre 326.
 — Läuterbottich 386.
 — Brauerei 348.
 Braun, C. A., Zellstoff 472.
 Braun, J. v., Farbstoff 163.
 Braun, R., Reinsucht 343.
 — Sarcinakrankheit 344.
 — Desinfection 345.
 Bredt & Cp., Stärke 233.
 Bresler, W., Rübensäfte 280.
 Briem, H., Rübensamen 228. 275.
 Brocks, E., Streckmaschine 408.
 Brown, C. A., Zuckerrohr 290.
 Brown, H. T., Gerste 321.
 — Stärke 222.
 Brüggemann, Baumwollspinnerei 397.
 Bruneau, B., Gerbtrommel *525.
 Bub, K., Gerstenbewerthung 357.
 Bubak, F., Zuckerrübe 229.
 Bucherer, H., Naphtylamine 80.
 — Zink-Kalk-Küpe 452.
 — Theerfarbstoffe 536.
 — Sulfitcellulose 475.
 Buchner, E., Gährung 314. 317.
 Büchel, C., Toluyldiaminsulfosäure 26.
 Bühler, F. A., Gerbstoffextract *520.
 Bulard, A., Indigo 466.
 Buntrock, Druckwalzen 464.
 Burdick, C. L., Farbmuster 418.
 Burgess, H. E., Bergamottöl 133.
 Busch, A., Bierpasteurisiren 350.
 Busch, M., Formaldehyd 82.
 Butzagin, Sauerkrautgährung 304.

- Carmichael, R. S., Färberei 403.
 Casella & Cp., Farbstoff 147.
 — Schwefelfarbstoff 148.
 — Triphenylmethanfarbstoffe 159.
 — Diphenylnaphtylmethanfarbstoffe 164.
 — Monoazofarbstoff 187. 189.
 — Strohgeflecht färben 422.
 — Brillantwalkblau B 424.
 — Anthracenchromblau BB u. G 425.
 — Immedialindon 426.
 Cerny, K., Saturationsanlage *242.
 — Sirupkochen 257.
 Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Methylenhippursäure 94.
 — Rufigallussäurealkyläther 94.
 — Camphen 129. 130.
 — Photographie 477.
 Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Aldehyde 32.
 Chemische Fabrik Ladenburg, Steinkohlentheer 28.
 — m-Kresol 28.
 — Rohkresol 29.
 Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Benzaldehyd 37.
 Chemische Fabriken vorm Weiler-ter-Meer, Monoazofarbstoffe 189.
 Chemisches Werk Hansa, Antiseptika 110.
 Chininfabrik Braunschweig, Buchler & Cp., Alkamine 104.
 Chwolles, A., Kautschuk 505.
 — Kautschukanalyse 510.
 Claassen, H., Saturation 245.
 — Zuckersäfte 247.
 — Zuckerlösungen 258.
 — Wärmeverluste 261.
 Clarenbach, C., Fette *482.
 Claussen, N. H., Bier 344.
 Clayton Aniline Co., p-Nitranilin 31.
 Cleff, F., Färberei *403.
 Clouth, F., Kautschuk 503.
 Clowes, G. A., Flüssigkeitsklären 249.
 Cluss, E., Malztrommel 324.
 Cochenhausen, v., Farbstoffe 219.
 Cohn, G., Riechstoffe 536.
 Cohnen, B., Schleudermaschine *404.
 — Trockenvorrichtung 408.
 Colell & Beutner, Färbebottich *400.
 Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, Hydrosulfid 468.
 Consortium für elektrochemische Industrie, Acetylentetrachlorid 10.
 Corron, C., Färbemaschine *402.
 Coulin, P., Pseudojonon 126.
 Courtot, L. G., Gewebemustern 406.
 Cozzika & Cp., Alkohol 370.
 Crochet, E., Gespinnstfasern 396.
 Cross, C. F., Cellulose 398.
 Czapikowski, J., Vacuumkochapparat *256.
 — Zuckergewinnung 362.
 Dannert, F., Wasserdichtmachen 421.
 Dantine, H., Silicatverfahren 260.
 Darmstädter, F., Nitrobenzol 43.
 Darmstädter, R., Nitrobenzol 30.
 David, M., Oelsäure 497.
 Davidis, E., Schweissechtheit 471.
 Davis, Kartoffelstärke 225.
 Davis, Ch. B., Glasmalz 385.
 Decrocs, J., Läuterungsbottich 336.
 Deiss, E. A., Celluloid 512.
 Delbrück, M., Spiritusfabrikation 536.
 Demant, J., Farbstoffchemie 219.
 Demeler, K., Druckverfahren 479.
 Desmazières, E., Destillirapparat *372.
 Deutsche Diamalt-Gesellschaft, Grünmalz 326. 337.
 Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Rössler, Alkalicyanamid 11.
 — Cyanalkalien 12.
 Deutscher Verband für die Materialprüfungen der Technik, Mineral-schmieröl 489.
 Devarda, A., Wein 319.
 Deyhle, Ch., Gelatinehohlkörper 512.
 Diehl, M., Maische 365.
 Dieterich, K., Kautschuk 509.
 — Annalen 536.
 Dietrich, R., Stoffwasserzufluss 473.
 Dinklage, K., Malz 329.
 — Bier 348.
 Ditmar, R., Kautschuk 505.
 Dittmar, E., Strähngarnfärben *402.
 Dörffel, H. F., Schleudersortierer 473.
 Dombrowsky, Mehlsäure 294.
 Dominikiewics, M., Milch 298.
 Donath, E., Seifenanalysen 499.
 Dor-Delattre, E., Hohlkörper 506.
 Dornig, J. G., Fäcalspiritus 370.
 Dranz, G., Traubenraspel 318.
 Dreaper, W., Gerbsäure 532.
 Dreher, C., Titansäure 7.
 Dreyfus, C., Naphtalid des Naphtis-tins 76.
 Droz, O., Rübenwäsche 229.
 Dubois, A. N., Glänzendmachen 419.
 Dubose, A., Jute 397.
 Dugast, J., Olivenöl 485.

Eberhard, O., Getränke 357.
 Eckenbrecher, C. v., Kartoffel 220.
 Eckhardt, F., Gerstenprobe 357.
 Edson, E. R., Oelgewinnung 483.
 Eger, K., Nachproductenarbeit 264.
 Ehrhardt, P., Nachproductenarbeit 265.
 Ehrich, E., Extractausbeute 389.
 — Bier 341.
 Ehrlich, F., Isoleucin 281.
 Eichelbaum, G., Fleischextract 296.
 Eichhorn, C. R., Spitzenfärben 418.
 Einecke, A., Melasseträger 275.
 Einhorn, A., Benzylaminderivate 32.
 — Formaldehyd 34.
 Eitner, W., Maletrinde 513.
 — Lederextractbrühen 528.
 — Chromgerbung 529.
 — Oberlederausschlagen 530.
 — Lederprüfung 532.
 Elbers, W., Schwefelfarben 469.
 Elbs, K., Reductionen 27.
 Elektrochemische Fabrik Natrium,
 Bleichmittel 442.
 Elektro- und Photochemische Industrie,
 Halogensilbergelatine 478.
 Ellis, C., Farbenentfernen 501.
 Emmerich, R., Arzneimittel 110.
 — Fleisch 295.
 Emmerling, O., Fuselöle 315.
 Epstein, W., Alkylester 88.
 Erban, F., Kochechtheit 462.
 Erfurt, M., Leimmilch 474.
 Esch, W., Kautschuk 505.
 — Kautschukuntersuchung 510.
 — Schwefelbestimmung 511.
 Esser & Cp., Färberei 403.
 Ewald, G., Bier 354.
 Ewen, M., Holzsucker 227.

Fabriques de produits chimiques de
 Thann et de Mulhouse, Schwefel-
 farbstoffe 415.

Fahrion, W., Fettsäure 488.

— Leinöl 501.

— Colophonium 502.

— Mineralgerbverfahren 528.

Fanto, R., Wein 319.

— Glycerin 488.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp.,
 Cyanacetylcyanamid 10.

— 2-Alkyloxy-pyrimidinderivate 11.

— Amidooxybenzylsulfosäure 38.

— Amidooxybenzylalkohole 39.

— Antrachinonmonosulfosäure 67.

— Antrachinonderivate 69.

— Paraamidooxyanthrachinon 70.

— Amidoanthrachinon 70.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp.,
 Nitroderivate 71.

— Oxyanthrachinonmethylether 72.

— Methylencitronensäure 82.

— Trichlorisopropylalkohol 83.

— Arzneimittel 83.

— Thiopyrimidin 84.

— Alkylether 120.

— Pseudojonon 122.

— Arylgeraniol 122.

— Triphenylmethanfarbstoff 159.

— Anthracenfarbstoffe 170. 171. 172.
 173.

— Oxyanthrachinone 173.

— Oxazinderivate 174. 177.

— Amidooxyanthrachinonsulfosäure
 174.

— Purpurinsulfosäure 175.

— Trioxanthrachinon 176.

— Leukooxyanthrachinon 176.

— Azofarbstoffe 191.

— Trisazofarbstoffe 192.

— Farblacke 215. 216.

— Cellulose 394.

— Benzo-Echtgelb 5 GL 426.

— Rhodulingelb 6 G 427.

— Thiazolgelb 427.

— Sulfongelb 428.

— Echtlichtorange 428.

— Orange 429.

— Diazobrillantscharlach 429.

— Benzo-Echthroth 429.

— Benzobraun 430.

— Katigenrothbraun 430.

— Azosäureviolett 431.

— Brillant-Wollblau 431.

— Katigenindigo 432.

— Kaschmirblau 432.

— Kaschmirschwarz 432.

— Woll-Echtblau 432.

— Katigengrün 433.

— Methylengrün 434.

— Alizarin-Cyaningrün 434.

— Katigen-Brillantschwarz 434.

— Photographie 477.

Farbwerke vorm. Meister Lucius &
 Brüning, Amine 7.

— Nitro-o-chlorbenzylsulfosäure 35.

— Amido-m-nitro-benzylsulfosäure 36.

— Tetrazophenolsulfosäure 48.

— Diphenylamindicarbonsäure 44.

— Phenylamidoacetoneitril 45.

— Phenylmethyldichlorpyrazol 45.

— Diamidoformyldiphenylamin 46.

— Glykolsäureanilidcarbonsäure 58.

— Chlordioxynaphtalin-3.6-disulfo-
 säure 59.

- Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Oxydation 59.
 — Amidooxyanthrachinon 60.
 — Polyoxyanthrachinonchinoline 61.
 — Nitroalizarinalkyläther 61.
 — Anthrachrysondialkyläther 62.
 — Diamidoanthrachinon 63.
 — Butylchloralhydrat 89.
 — Alkylaminoacetobrenzcatechin 90.
 — Aminoalkohole 91.
 — Arzneimittel 111.
 — Riechstoff 114.
 — Ätherische Öle 114.
 — Cyclohexencarbonsäure 117.
 — Indigo 136. 137.
 — Indigoleukoverbindung 137.
 — Bromindigo 137. 138. 139. 140.
 — Schwefelfarbstoff 148. 150. 151.
 — Baumwollfarbstoff 149.
 — Acridinfarbstoffe 158.
 — Chinolinfarbstoffe 158.
 — Anthracenfarbstoffe 178.
 — Disazofarbstoff 193. 194.
 — Säureazofarbstoff 196.
 — Monoazofarbstoffe 196.
 — Monodiazoverbindungen 197.
 — Oxyazofarbstoffe 197.
 — Farblacke 213. 217.
 — Breitfärbevorrichtung *401.
 — Azofarbstoffe 410.
 — Hydrosulfit 436.
 — Thiogenschwarz 438.
 — Säurealizarinengelb 439.
 — Chromotrop 440.
 — Flavophosphine 441.
 — Photographie 477.
 Farnsteiner, K., Schwefligsäure 305.
 — Fette 488.
 Federal Refining Comp., Zucker 250.
 Feld, W., Cyanwasserstoff 17.
 — Rohcyan 22.
 Felgentreff, Nachproductenverfahren 264.
 Fendler, G., Margarine 299.
 — Cesarine 299.
 — Leinöl 501.
 Fernbach, A., Kartoffelstärke 222.
 Feustel, C. H., Rohwolle 386.
 Fischer, B., Malzwender 324.
 Fischer, E., Veronal 106.
 Fischer, F., Jahresbericht 538.
 Fischer, O., Farbstoff 163.
 Fischer, R., Färbevorrichtung 403.
 Fischer, W., Echtschwarz 455.
 Flemming, H., Celluloid 512.
 Fölsche, R., Zuckergewinnung *261.
 Fogelberg, J., Saccharose 278.
 Fokin, S., Fettenzym 498.
 Forster, A., Metallisierung 418.
 Forstreuther, H., Nachproductenverfahren 264.
 Foth, G., Kartoffelbrennerei 365. 369.
 — Maischen 368.
 — Gärbottichkühlung 369.
 Fraass, Bleiche 442.
 Frank, A., Füllstoff 473.
 Frank, F., Kautschuk 505.
 Frankenberg, E., Gummiwaaren 506.
 Frankenburg & Sons, wasserdichte Stoffe 422.
 Fredenburgh, G. A., Färberei 408.
 Frerichs, G., Diffusionsabwässer 230.
 Friedländer, P., Schwefelfarbstoff 155.
 Friedrich, Formalin 231.
 Friedrich, A. E., Linoleum *407.
 Friedrich, S., Manilahanf 397.
 Friedrichs, G., Carbonsäure 27.
 Fries, J. W., Färberei 405.
 Fritzsche, H., Photographie 479.
 Froger-Delapierre, E., Vanillin 128.
 Fuchs, G., Schlafmittel 106.
 Fuchs, J., Bronzeschreibstifte 502.
 Fürnrohr, O., Filtermasse 350.
 Funck, F., Aufhackemaschine 335.
 Gabsch, E., Grünmalzwender 322.
 Gadamer, J., Ekgonin 106.
 Gärtner, S., Schlafmittel 106.
 Gaess, F., 1. 4 Monoformylamido-naphtol 79.
 Gans, L. W., Hefeextract 303.
 Ganzenmüller, Th., Maischekochen 340.
 Garnholz, D., Torffasern 472.
 Garth, W., Dampfkochapparat 483.
 Gaudit, J. M., Gewebedruck 416.
 Gebauer, H., Garnfärben 402.
 Geese, W., Melasse 270.
 — Zuckerproducte 278.
 Geith, E., Pichen 351.
 Generalconsulat Buenos-Aires, Quebrachoextractherstellung 518.
 Generalconsul Singapore, Gutta-percha-Cultur 505.
 Gentsch, C., Phenolalkalisalze 84.
 Gentzen, W. R., Maischen 370.
 Georgievics, G. v., Farbstoff 163.
 — Färbetheorie 452.
 Gerber, E., Lüftungsapparat 313.
 Gerdes, W., Gerstenwaschmaschine 322.
 Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Schwefelfarbstoffe 154.
 — Monoazofarbstoffe 207. 208. 210.
 — Entwicklerfarbstoff 208.

- Gesellschaft zur Verwerthung der Boleg-
 schen wasserlöslichen Mineralöle und
 Kohlenwasserstoffe, Harzöl 500.
 Gesundheitsamt, Kaiserliches, Kaffee
 536.
 Gieser, O., Rübenwäsche 229.
 Giesler, H., Breitfärbemaschine *403.
 — Seife 498.
 Givaudan, L., Toluolsulfamid 37.
 Gnehm, R., Amidooxydiphenylamine
 79.
 — Immedialreinblau 156.
 — Faserstoff 388.
 Godfrey, H. W., Linoleum 407.
 Goehring, Benzinreinigung 472.
 Görden, H., Mercerisiren *405.
 Goergen, W., Centrifuge 263.
 Göschen, Sammlung 586.
 Goldschmidt, F., Seifenlösungen 498.
 Gonnermann, M., Diffusionsverluste
 230.
 — Zuckerlösungen 277.
 — Zucker 281.
 Goppelsroeder, F., Capillaranalyse 536.
 Gordan, P., Kleie 305.
 Gorkow, R., Steinkohlentheerbasen 25.
 Gotsche, O., Rübenschnitzel 237.
 Graefe, E., Oele 488.
 Gräntzdörffer, A., Vacuumverkocher
 *255.
 Graf, G., Gährung 316.
 Graf, L., Extract 302.
 Grahl & Hoehl, Papier 474.
 Green, A. G., Cellulose 398.
 — Ameisensäure 456.
 Greimer, K., Menthol 133.
 Greiner, W., Heizkörper 257.
 Greser, G., Teigherstellung 293.
 Grimm, A., Malzdarren 324.
 — Schaufelmalzwender 325.
 Grindley, H. S., Fleischverluste 296.
 Gröger, A., Schnitzeltrocknung 237.
 — Verdampfung 257.
 — Nachproductenverfahren 264.
 — Rohzucker 267.
 — Rübensaft 278.
 Gross, F., Schleudermaschine *404.
 Grossmann, Butter 300.
 Grossmann's Cyanide Patents Syndi-
 cate, Blausäure 19. 20.
 Grüss, J., Hefe 312.
 Grütter, F., Stärke 224.
 Gruhne, O., Schleudermaschine 404.
 Grundmann, Diffusionsaft 277.
 Guarini, G., Milch 297.
 Günther, L., Stärkesirup 227.
 Gürtler, Druckwalzen 465.
 Güttner, M., Schleudermaschine 336.
 Guillaume, E., Rectificirsäulen *371.
 Gulden, P., Gerbstoffuntersuchung 530.
 Gundermann, Rübenuntersuchung 276.
 Gurwitsch, L., Zucker 246.
 — Melasse 247.
 Guthertz, H., Dampftrockenapparat 238.
 Haarmar & Reimer, Sesquiterpen-
 alkohol 123.
 — Blumengerüche 124.
 — Methyljonone 125.
 Haas, J., Réserve grasse 470.
 Haase, C., Gewebebedrucken 416.
 Haase, G., Gerstenbonitirung 358.
 Hänsel, P., Aufhackmaschine *335.
 Hafner, B., Invertin 313.
 Hagemann, O., Futter 306.
 Haller, R., Viscose 471.
 Hallerbach, W., Anthracenanalysen
 80.
 Hallesche Maschinenfabrik vorm.
 Riedel & Kemnitz, Verdampfappa-
 rate *253.
 Hallström, F., Verkocher *254.
 Hanna, A., Treibriemen 529.
 Hannemann, E., Enthaarungsmittel
 524.
 Hantzsch, A., Triphenylmethanfarb-
 stoff 163.
 Harden, A., Hefe 314.
 Harries, C., Latexarten 505.
 Harrison, F. C., Käsereifung 300.
 Harter, E., Seideechtfärben 463.
 Hartl, K., Oelsäure 497.
 Hartmann & Cp., Färberei 400.
 Hartmann, W., Aufhackmaschine 335.
 — Läuterbottich 336.
 Harvey, T. F., Terpentinöl 133.
 Hastings, E. G., Käse 300.
 Hatschek, E. P., Flüssigkeitsklärer 249.
 Havelka & Mesz, Kalkmilch 242.
 Heermann, P., Seidebeizen 448.
 — Beizetheorie 449.
 — Soda 499.
 Heger, H., Maletrinde 513.
 Heim, F., Wurzelkautschuk 504.
 Heine, O., Eisencyanverbindungen 20.
 Heine & Cp., Terpenalkohol 112.
 — Blumengerüche 113.
 Heinze, A., Brühverfahren 236.
 Heinzelmann, G., Kartoffel 221.
 — Spiritus 365. 376.
 — Kartoffelbrennerei 368.
 — Spiritusfabrik 536.
 Hempel, H., Hartspiritus 376.
 Henius, M., Maische 335.

- Henkel v. Donnersmark, G., Viscose 390.
 Henneberg, W., Hefengut 309.
 — Culturheferassen 310.
 — Culturhefen 316.
 — Gährbottiche 317.
 — Milchsäurebacillen 366.
 Hentschel, P., Planknotenfänger 478.
 Herbig, W., Türkischrothöl 451.
 Herbrechter & Cp., Fleischconserviren 296.
 Herrlinger, A., Gerste 321.
 Herrmann, E., Klebemittel 533.
 Herrmann, P., Diffusionsverluste 230.
 — Diffusionsaustausch 276.
 Herzberg, W., Flachsprüfungen 396.
 Herzfeld, A., Rohrzucker 266.
 — Demerarazucker 292.
 Herzfeld, J., Nahrungsmittel 303.
 Herzig, J., Brasilin 219.
 Herzog, A., Flachspflanze 395.
 — Steppenflachs 396.
 Herzog, W., Melasseschnitzel 274.
 — Condenswasser 281.
 Hesse, A., Jasminblüthenöl 132.
 Hest, J. van, Oberhefe 315.
 Heuser, E. J., Färbebottich 403.
 Hey, H., Klebemittel 533.
 Hibbert, E., Naphtolgelb S 179.
 Higfield, J., Kautschuk 504.
 Hillyer, H. W., Seife 499.
 Hiltner, L., Zuckerrübe 229.
 Hinsberg, O., Lecithin 313.
 Hochmuth, F., Malzwender 324.
 Höchtlen, F., Eisencyanverbindungen 20.
 Hönig, M., Gerbmittel 514.
 Hoering, P., Anethol 133.
 Hoffmann, B., Färbebottich 403.
 Hoffmann-La Roche & Cp., Chloralacetonechloroform 81.
 Hoffmann, M., Zuckerrüben 228.
 Hoffmann, R., Fructol 304.
 Hofmann, K. A., Eisencyanverbindungen 20.
 Holle & Cp., Spindelsicherung 403.
 Hollrung, H., Zuckerrübe 229.
 Holst & Fleischer, Darrtrommel 323.
 Holtschmidt, W., Eiweissgewinnung 301.
 Holzfärberei- und Imprägniranstalt, Holzimprägnirvorrichtung 534.
 Horn, C., Bedrucken 405.
 Horn, F., Glaserkitt 502.
 Horn, P., Casein 512.
 Horne, W. D., Zuckeranalyse 278.
 Houch, A. H., Zuckersäfte *248. *249.
 Hoyer, E., Fettspaltung 497.
 Hudson-Cox, F., Rosenöl 133.
 Hübner, J., Mercerisirung 444.
 Hüneke, H., Wäscherei *408.
 Huether, D., Zuckersäfte *248. *249.
 Hüthig, O., Riechstoffe 133.
 Hunicke, A., Malzanalysen 358.
 Hyros, Pressdiffusion 231.
 Ibele, J., Chinolincarbonsäuren 164.
 Ichthyol-Gesellschaft, Heilsera 111.
 Imperial Institut, Parakautschukbäume 503.
 Issajew, W., Hefenkatalyse 312.
 Jaekle, H., Teigwaren 295.
 Jaffé, Milchzucker 298.
 Jalowetz, E., Gerste 321.
 — Malz 327.
 — Maltose 340.
 Janak, F., Kohlensäurepumpen 242.
 Jansen, J., Trockenmaschine 408.
 Jaquero, A., Siedepunkte 80.
 Jeancard, P., Rosenöl 132.
 Jelinek, J., Zuckerrüben 241.
 Johnson, Maischen 366.
 Jong, A. de, Castillomilch 504.
 Jordis, E., Antimon 9.
 Juckenack, A., Fruchtsäfte 304.
 — Speisefette 487.
 Judenberg, H., Rübenwäsche 229.
 — Diffusorverschluss 229.
 Junghahn, A., Quebrachoextract 518.
 Just, G., Benzinbrände 472.
 Kadygrob, Indigo 466.
 Kaehl, R., Stärke 221.
 Kämnitz, M., Milchconservirung 298.
 Kailan, A., Gährungsalkohol 6.
 Kalischer, S., Photographie 478.
 Kallab, F. V., Anilinschwarz 462.
 Kalle & Cp., Azinderivate 42.
 — Amidophenolsulfosäure 42.
 — Peptonsalze 107.
 — Eiweissverbindung 108.
 — Heilserum 111.
 — Indigo 136.
 — Schwefelfarbstoff 152. 153. 154.
 — Azofarbstoffe 198.
 — Polyzofarbstoff 199. 200.
 — Disazofarbstoff 200.
 — Farblacke 213.
 Kann, A., Schafwolle 387.
 Kapff, S., Ameisensäure 456.
 Karlik, H., Vacuumkochapparat *256.
 — Zuckergewinnung 262.
 Kassner, G., Rohrzucker 587.

- A., Verdickungsmittel 533.
 Affmann, H., Farbstoff 163.
 Aler, F., Immedialreinblau 156.
 Alth & Blackmann Comp., Trocken-
 orrichtung 408.
 Ainer, O., Rohnnährstoffe 305.
 Adall, J. A., Cyanide *16.
 Ackhove, G. van den, Kautschuk
 204.
 Aep, W., Wein 320.
 Aetner, J. D., Celluloid 512.
 Aendscher, H., Stärke 222.
 Aechner, H., Fette *481.
 Aeta, T., Fleisch 297.
 Aetschelt, M., Belichtungsversuche 471.
 Aleinewefers-Söhne, Kalandar 408.
 Aleinke, O., Rieselweiche 327.
 Aleist, H., Veronal 106.
 Aapstein, C., Seidenfärberei 451.
 — Seideschönen 471.
 Anecht, E., Naphtolgelb S 179.
 — Färbetheorie 452.
 Anecht, O., Farbstoffreaction 472.
 Anesch, F., Kohlenwasserstoffe 86.
 Anövenagel, E., Amidomethansulfo-
 säure 57.
 — Riechstoff 119.
 — Aldehyde 120.
 Knopf, C., Papierstoff 473.
 Knorr, L., Morphin 106.
 Koch, A., Wein 319.
 Köllmann, W., Rübenschnitzel-
 maschine 229.
 Könek, F. v., Proteinstickstoff 295.
 König, Backöfen 294.
 König, E., Leukobasen 479.
 König, M., Färbebottich 401.
 König, W., Farbstoff 160.
 — Pyridinfarbstoffe 164.
 Könitzer, F., Schleudermaschine 404.
 Körner, Th., Quebrachoextract 532.
 Kohl, A. E., Trommelwaschmaschine
 407.
 Kohn, M., Nachproductenarbeit 264.
 Kohn, S., Faserstoff 388.
 Kohnstein, B., Palmettoextract 515.
 — Känguruhleder 529.
 — Lederbleichen 529.
 Kollegorsky, E., Hefe 314.
 Koning, J., Wollwaschen 386.
 Kopecky, F., Hautpulver 532.
 Kopetzki, O., Rübenzucker 279.
 Koran, H., Rübenwäsche 229.
 Kossowicz, A., Hefen 309.
 Kostanecki, St. v., Brasilin 219.
 Kostytschen, S., Gährung 316.
 Kraus, A., Dauerbutter 299.
 Krebitz, P., Seife 498.
 Krebs, G., Schutzanstrich 500.
 Kreis, H., Oele 488.
 Kremers, E., Citral 138.
 Krepelka, V., Asphalt 502.
 Krieg, V., Celluloidgegenstände 511.
 Kroemer, K., Rübenschnitte 232.
 Krüger & Cp., Darrtrommel 325.
 Krüger, F., Zuckerrübe 229.
 Krüger, W., Zuckerrohrbau 290.
 — Zuckerindustrie 537.
 Krümmel, H., Baumwollsaatöl 486.
 Kruskopf, H. E., Imprägniren 584.
 Kubessa, R., Brauverfahren 386.
 Kühn, B. L., Fruchtsäfte 303.
 Kuhrt, H., Photographie 478.
 Kurtek, A., Sera 111.
 Kurz, C., Aetzmittel 467.
 Kusserow, R., Bier 337.
 — Gährführung 366.
 Laborde, J., Weinferment 316.
 Lacourbat, P., Fellefärben 529.
 Laer, H. van, Getränke 356.
 Lafar, F., Mycologie 537.
 Lafeuille, J. O. F., Rübensaft 231.
 Lambrecht, R., Rosanilin 163.
 Lampl, Druckwalzen 464.
 Landmann, Bohnen 305.
 Langer, Th., Bier 348.
 — Malzausbeute 359.
 Langhans, R., Seide 389.
 Lapp, V., Schleudermaschine 263.
 — Getreideweiche 326.
 — Aufhackmaschine 335.
 — Maische 336.
 Lardy, V., Färberei 408.
 Laszewski, A. v., Rübenuntersuchung
 276.
 Laszloffy, A. v., Maltz 335.
 Lauber, E., Zinkoxydreserven 469.
 Laux, W., Gährspund 307.
 Laves, C., Eiweißpräparat 302.
 Leconte, E., Stärke 222.
 Lederer, L., Acetylcellulose 512.
 Leffler, H., Strohstoff 473.
 Lehmann, F., Futtermittel 305.
 Lehmann, P., Bierwürze 359.
 Lehne, Anilinschwarz 537.
 Leory, P. B., Gerbtrommel *525.
 Lepetit, R., Blauholz 218.
 Leschtsch, M., Hefe 316.
 Lesser, R., Amine 79.
 Leuchs & Cp., Farbstifte 502.
 Levy, F., Sauerteig 294.
 Lewenberg, A., Consumstückzucker
 266.

- Lewiak, G., Oel 499.
 Lewkowitsch, J., Oele 527.
 Liebermann, C., Cochenillesäure 219.
 Lilienfeld, M., Amidokohlenwasserstoffe 48.
 Lindner, P., Presshefe 308.
 — Hefe 343.
 — Gerste 359.
 Ling, Kartoffelstärke 225.
 Linke, F., Die Malerfarben 537.
 Linkenbach & Holzhausen, Bedrucken 417.
 Lintner, C. J., Hopfen 335.
 — Maischprocess 339.
 — Bier 349.
 Locquin, R., Amylalkohol 6.
 Löb, W., Nitrotoluol 27.
 — Nitrobenzol 27.
 — Azofarbstoffe 214.
 Löbe, R., Bromoform 9.
 Löwenstein, E., Formaldehyd 298.
 Lorenz, L., Rübenschnitzelmaschine 229.
 Lossen, W., o-Chlorphenol 41.
 Loumeau, E., Zuckergewinnung 263.
 Lührig, H., Nudeln 295.
 Luff, G., Gerste 321.
 — Malz 334.
 — Infectionsnachweis 345.
 — Bierfiltration 350.
 Lundeberg, A. F., Linoleum 406.
 Lunge, G., Asphalt 502.
 Lux, A., Milchwakterien 297.
 Lux, J., Rohzucker 265.

 Mc. Candless, Terpentinöl 133.
 Macfarlane, J. W., Centrifuge 263.
 Mach, L., Photogramme 479.
 Maertens, E., Wolleentfetten 385.
 Majonnier, T., Fleischverluste 296.
 Mallmann, F., Wein 319.
 Manufactur Zündel, Hydrosulfit 467.
 468.
 Maquenne, L., Stärkekleister 224.
 Marbach, A., Brennerei 369.
 Marckwald, E., Kautschuk 505.
 Marckwald, W., Amylalkohol 5.
 Marcusson, J., Schmierfett 488.
 — Wollfettöle 480.
 Marneffe, H., Schnellgerben *526.
 Marshall, Ch., Milchsäuerung 297.
 Martini, C., Wäscherei *408.
 Maschinenbau-Actiengesellschaft Goltzern-Grimma, Malzwender 324.
 Mastbaum, H., Käseindustrie 300.
 — Oliven 485.
 Mathis, H., Saturationsapparat *241.
 Mathis, H., Nachproductenverfahren 264.
 Matthes, H., Fleischconserviren 296.
 Maurizio, A., Getreide 537.
 Mauthner, F., Schwefelfarbstoff 155.
 May, F. H. C., Darrtrommel 322.
 Mayer, R., Antimonlactate 8.
 Mazé, P., Cymase 311.
 — Weinkrankheiten 318.
 Mehler, J., Färberei 401.
 Mehner, H., Cyanverbindungen *16.
 Meisenheimer, J., Gährung 314.
 Meissner, C., Kautschuk 503.
 Meissner, R., Malzdarre 326.
 Merck, E., Harnstoff 95.
 — Dialkyliminobarbitursäure 96.
 — Barbitursäure 97.
 — Saponin 98.
 Mering, J. v., Veronal 106.
 Mertens, E., Wasserdichtmachen 421.
 — Druckwalzen 464.
 Merz, A., Scheerwolle 423.
 Merz, G., Probesude 339.
 — Gerste 358.
 Meusel, E., Oelveränderung 483.
 Meyer, E. v., Alkohol 371.
 Meyer, G. F., Trockenpräparat 302.
 Michel, Nachgussnehmen 340.
 Micko, K., Fleischextract 297.
 — Hefeextracte 314.
 Mierisch, O., Getränke 357.
 Miethe, A., Cyaninfarbstoffe 164.
 Miller, M. H., Reinigungsapparat *248.
 249.
 Milliau, E., Olivenöle 485.
 Minajeff, W., Ausfärben 463.
 Minuth, N., Läuterbottiche 337.
 — Dampfheizung 339.
 Möhlau, R., Farbstoffe 164.
 — Beizfärbungen 456.
 Möller, J., Nitroderivate 537.
 Möslinger, Weinbehandlung 319.
 Mohr, O., Alkohol 371.
 Molenda, O., Zuckerzerstörung 260.
 — Rohzucker 268.
 — Zuckerlösungen 277.
 Molle, B., Veronal 106.
 — Lorbeerblätteröl 133.
 Montessus de Ballore, Zellstoff 473.
 Moore, R. W., Nitrobenzol 27.
 Moravec, F., Zuckerrüben 228.
 Morgen, A., Milchproduction 297.
 Moritz, B., Antimondoppellactate 9.
 Morrschöck, F., Cocosfett 488.
 Mrasek, C., Nachproductenarbeit 264.
 Mügge, Zuckerverluste 260.
 Müller, A., Saftfänger 257.

- Müller, A., Färberei 402.
 Müller, E., Bromoform 9.
 Müller, E. J., Azofarbstoffe 463.
 Müller, J., Färbetheorie 452.
 Mumme, E., Acetylphenylglycin-o-carbonsäure 47.
 Muntadas, Breitbleiche 442.
- Nash, M., Talgsamenöl 485.
 Nathan, L., Gährung 348.
 Naudet, Zuckerrohr 292.
 Nauk, W., Bildbänder 479.
 Nencki, L., Milch 298.
 Neumann, A., Vacuumkocher *251. *252.
 Neumann, P., Hefengut 309.
 — Milchsäuremaishe 368.
 Neumann-Wender, Hefekatalase 813.
 Neuray, Th., Oelreinigung 483.
 Neuronoff, J., Raffineriebetrieb 269.
 Nicol, G., Gährspundventil 807.
 Niegemann, C., Leinöl 501.
 Niessen, v., Gebr., Zuckerfabrikabwässer 275.
 Nietzki, R., Fluorindine 179.
 Nihoul, E., Gerbmittel 517.
 Nilson, A., Gerste 327.
 — Bakterien 338.
 Nölting, E., Farbstoffe 179.
 — Anilinschwarz 537.
 Nonnenmühlen, J., Papier 477.
 Novak, J., Strohmelassefutter 275.
 Nowak, F., Zuckersäfte 249.
 — Zuckergewinnung *261.
 Nowakowski, L., Polarisation 278.
 Noyes, W. A., Maltose 225.
- Oehler, K., Disazofarbstoffe 201. 203.
 — Monoazofarbstoffe 205. 206.
 — Farblacke 217.
 Oerum, H. P. T., Zuckerbestimmung 278.
 Ogilvy, D. J., Russ *219.
 Ogloblin, W. N., Benzol 25.
 — Anilin-Toluidinöle 26.
 Ollier, A., Zuckerfüllmasse 263.
 Ordody, L. v., Weidenbast 397.
 Ortlieb, Wein 320.
 Ost, H., Isomaltose 225.
 Ostwald, Färbetheorie 452.
 O'Sullivan, J., Stärke 225.
 Ott, E., Tapeten 476.
 Ottolenghi, D., Maismehl 295.
- Paessler, J., Gerbbrühen 515.
 — Valonea 515.
 — Gerbstoffgehalte 515.
- Paessler, J., Gerbmittel 516.
 — Gerbextractanalysen 517.
 — Gerbstoffuntersuchung 530.
 Pankrath, Abläutern 337.
 Parke, Davis & Cp., Acetylwasserstoff-superoxyd 81.
 Parker, J. G., Sumach 514.
 Parow, E., Stärke 221. 226.
 — Brennerieibetriebsfehler 369.
 Passburg, E., Spiritus 372.
 Passburg, H., Raffinadefüllmasse 267.
 Pasternack, R., Speisefette 487.
 Pastrovich, P., Stearin 497.
 Pauli, R., Azofarbstoffe 537.
 Pauly, H., Farbstoffbildner 452.
 Pellet, H., Rübenuntersuchung 276.
 Pereira, C., Käseindustrie 300.
 Perkin, W. H., Rohbaumwolle 420.
 Perrelet, F., Fette *494.
 Peters, L., Zuckerrübe 229.
 Peters, M. G., wasserd. Stoffe 422.
 Petersen, F., Milch 297.
 Petters, W., Thauwachsblumen 423.
 Pfaudler Vacuum Fermentation Co., Luftzufuhrregler 807.
 Pfeiffer, Veronal 106.
 Pfeiffer, C., Diffusion 237.
 Pfeiffer, H., Stoffmühle 473.
 Pfuhl, E., Fleischconserven 297.
 Pianko, M., Lederherstellung 529.
 Pick, P., Milch 299.
 Piette, P., Löschpapier 475.
 Pillhardt, Brühverfahren 237.
 Pillion, L., Celluloid 511.
 Pilz, M., Farbstoffe 406.
 Pitsch, M., Zinn im Zucker 280.
 Plahn, H., Zucker 228.
 Plehn, B., Leuchtspiritus 376.
 Pleissner, M., Speisefett 488.
 Podezaski, Th., Milch 298.
 Pointon, E., Backofen 293.
 Polenske, E., Fleischconservierung 296.
 — Butter 300.
 Pollak, A., Hefe 295.
 — Polarimeter 359.
 Pollak, J., Brasilin 219.
 Pontio, M., Kautschukwaren 511.
 Pope, W., Mercerisierung 444.
 Posternak, G., Phosphorverbindung 300. 301.
 Pozzi-Escot, Oxydasen 312.
 Prätorius, Fäcalspiritus 370.
 Prager, B., Oxyazobenzole 455.
 Prandtl, C., Maischbottich 386.
 Pratt, T., Haspel 404.
 Preuss, E., Stärkesirup 226. 227.
 Prinzen-Geerligs, Bagasse 292.

- Prior, Gerste 321. 322.
 — Malz 327.
 — Maischverfahren 341.
 Prud'homme, Indigo 466.
 — Blutlaugensalz 466.
 Pschorr, K., Papaverin 106.
 Purucker, G., Gerste 358.
 Putte, L. van de, Gerbmittel 517.

 Raabe, M., Melasse 274.
 — Futtermittel 274.
 Radclyffe, E., Ramie 398.
 Radermacher, Imprägniren 534.
 Ragot, J., Maischapparat 262.
 Rahrbach, H., Centrifuge 268.
 Raikow, P. N., Wein 319.
 Raupenstrauch, G. A., Desinfections-
 mittel 500.
 Ray, E., Theer 25.
 Raynaud, E., Spiritus 376.
 Regensburger, K., Malz 335.
 Regensburger, P., Maischverfahren
 341.
 Reichard, A., Gerste 334. 358.
 Reinsch, A., Butter 300.
 Reiss, F., Milch 298.
 Reissert, A., Indigo 141.
 Remy, Glykose 278.
 Renard, A., Milchconserviren 293.
 Reypens de Schutter, Malz 325.
 Richardson, Milchsucker 298.
 Richter, G., Indigofärberei 453.
 — Wollereinblau 453.
 — Alizarin-Astrol 455.
 — Wollseidefärben 462.
 Richter, H., Nitrocellulose 388.
 Riechen, F., Erbsen 304.
 Riedel, A., Färbebottich 400.
 Riedel, J. D., Lecithin 109.
 Riemenschneider, E., Malzbier 351.
 Ring, E., Melassefuttermittel 274.
 Ritsert, E., Amidocarbonsäure 87.
 110.
 — Alkylester 88.
 Rivoir, W., Seifenstücke 498.
 Rodella, A., Käse 300.
 Rössing, A., Stärkesirup 226.
 Röttgen, Th., Weinschönen 319.
 Rojahn, W., Patschouliöl 133.
 Romburgh, P. van, Guttapercha 506.
 Roos, A., Immedialfarben 469.
 Roos, E., Lecithin 313.
 Rosenstiehl, A., Wein 320.
 Rosenthal, L., Sandfiltration 249.
 — Trockenscheidung 250.
 Roth, L., Maischen 370.
 Rougemont, W. v., Ventil 307.

 Rubber Balloon Company of America.
 Gummisäcke 506.
 Rudno Rudzinski, A. v., Pentosane 306.
 Rümpler, A., Rübenfettsubstanzen 281.
 Rütgers, G., Holzimprägniren 534.
 Rütgerswerke, Mineralöle 534.
 Ruhmer, E., Photographie 478.
 Rullmann, W., Milch 298.
 Rupe, H., Farbstoffchemie 219.

 Sachs, F., Halogennitrobenzaldehyde
 29.
 — Zuckerlösungen 277.
 Sachsa & Cp., Bluteigel 111.
 Sachse, J., Fettdestillation *495.
 Sadtler, S., Ketone 133.
 Sander, A., Zweifarben 463.
 Sandtaer, J., Photographie 478.
 Satie, C., Rosenöl 132.
 Sauer, F. G., Eisenalbuminat 108.
 Schaposchnikoff, W., Ausfärben 463.
 — Indigo 466.
 Scheurer, A., Baumwollschwächung
 443.
 Schiff, J. N., Guttapercha 506.
 Schifferer, A., Malzanalyse 359.
 Schimmel & Cp., Ylang-Ylangöl 118.
 — Cassieblüthenöl 118.
 — Trommelwaschmaschine 407.
 — Bericht 537.
 Schindler, J., Weinbeurtheilung 318.
 Schirmann, Hefengut 309.
 Schirp, P., Färberei 400.
 Schlieper & Baum, Türkischrothfärberei
 458.
 Schmaedel, J. v., Druckpapier 475.
 Schmalfuss, G., Klebstoff 533.
 Schmatolla, O., Soda 499.
 Schmid, H., Gewebedruck 416.
 Schmidt, C., Oelschmierung 488.
 Schmidt, E. A., Färbebottich *399.
 Schmidt, E., Citropten 133.
 Schmidt, F., Kettengarndruckmaschine
 405.
 Schmidt, G., Farbstoff 163.
 Schmidt, H., Indigoersatz 454.
 — Azofarben 463.
 — Hydrosulfit 467.
 Schmitt, J., Nitrotoluol 27.
 Schmotter, C., Anstrichmittel 500.
 Schneible, J., Hefefortzüchtung 366.
 Schneider & Helmecke, Heizdampf-
 zuführung 257.
 Schnell, F., Nachproductenarbeit 265.
 Schnell, J., Melasse 270.
 — Krystallisation 278.
 — Hopfen 335.

- Altkopf, Hartford & Hanna Cp.,
 Farbstoffe 210.
 Aune, A., Mikroorganismen 240.
 Bönfeld, F., Bier 348.
 Böning, C., Walzendruckmaschine
 107.
 Bönrock, O., Saccharimeter 278.
 Bolvien, K., Maischbad 359.
 Brader, H., Wollfärben 409.
 Brader, R., Stärke 221.
 Bröder, F., Vacuumkocher *251.
 Broeter, G., Färbetheorie 452.
 Bümer, W., Backofen 293.
 Bulz, H., Rübensaft 278.
 Bulze, E., Bleiglätte 507.
 — Gummiabfälle 508.
 Bulze, H., Diffusionsverfahren 229.
 Schwackhöfer, W., Mälzerei 326.
 Chwalbe, C., Thiophenreaction 26.
 Schwarz & Cp., Theer *22.
 Schwarz, F., Erbsenzuckergehalt 304.
 Schwarz, G., Lebensmittel 302.
 Schwerin, B., Zuckergewinnung 282.
 Beck, Gebr., Bier 337.
 Bedlaczek, Schwefelfarbstoffe 470.
 Beeser, L. W., Linoleum 406.
 — Walzvorrichtung 407.
 Segalevic, Z., Rohrzucker 268.
 Segin, A., Butter 300.
 — Gährung 316.
 Seifert, W., Gährung 315.
 — Wein 318.
 Selle, G., Farbenphotogramme 478.
 Sellenscheid, C., Bier 348.
 Semmler, F. W., Menthon 133.
 Sendtner, R., Teigwaaren 295.
 Seymour-Jones, A., Häutesalzen 524.
 Shepherd, J. A., wasserdichte Stoffe 422.
 Sherman, P. L., Guttapercha 537.
 Shiga, K., Hefefermente 312.
 Shukoff, A., Stearolacton 496.
 Shuman, F., Mercerisiren 405.
 Sichrist, V., Pasteurisirapparat 350.
 Siedler, P., Sandelholzöl 133.
 Siegfeld, M., Butterverfälschung 299.
 Sillinger, A., Grünsirupe 265.
 Skavinski, Anilinschwarz 462.
 Snyder, H., Weizenmehl 294.
 Sobotka, G., Malzextract 337.
 Società Italiana dei Forni per Pane,
 Backofen 293.
 Société chimique des usines du Rhône,
 o-Nitrophenylmilchsäureketon 58.
 Société Jay & Cp., Alkohol 5.
 Soden, H. v., Blütenextractöle 131.
 — Rosenöl 132.
 — Patschouliöl 133.
 Sohn, E., Chinin 104.
 Soltsien, P., Lupinensamen 305.
 Somlo, K. J., Malz 335.
 Sommer, R., Dioxyaldehyde 81.
 Spaeth, E., Himbeersaft 304.
 Speltie, F. V., Fischthran *482.
 Spire, A., Kautschuk 504.
 Sponholz, C., Gerste 358.
 Stadlinger, H., Bierwürze 359.
 Stanek, Zuckerrüben 228.
 — Pressdiffusion 281.
 Stanek, V., Saturation 244.
 — Grünsirup 265.
 — Betaïn 280.
 Stange, A., Kwass 355.
 Steenkiste, A. van, Tauchtrommel *395.
 Steffen, C., Rübenrohrsäfte *288.
 Steimming, F., Farbstoffe 164.
 — Beizfärbungen 456.
 Stein, S., Zuckerraffination 269.
 Steinberg, G., Bleichen 409.
 Steinert, M., Streichgarn 456.
 Stephan, A., Santalolformaldehyd 106.
 Steven, Ameisensäure 456.
 Stich, J., Bronzeschreibstifte 502.
 Stiepel, C., Betaïn 273.
 — Seifen 499.
 Stift, A., Zuckerrüben 228. 229.
 Stockinger, F., Federdichtmachen 422.
 Stockmeier, Gerstenanalysen 322.
 Stöhr, G., Strähngarn 402.
 Störmer, K., Flachs 396.
 Stohmann, A., β -Naphthylamine 80.
 Stoklasa, J., Zuckerrüben 241.
 Stolle, F., Zuckerzerstörung 259.
 — Raffinadefüllmasse 267.
 — Fehling'sche Lösung 278.
 — Zuckerfabrikschemiker 537.
 Strehlenert, R. W., künstliche Seide
 *393.
 Strohmer, F., Zuckerrüben 228. 229.
 — Rübentrockenschnitte 239.
 — Schlempekohlen 273.
 Stroux, H., Neuronal 106.
 Swan, J. W., Cyanide *16.
 Swellengrebel, H., Milch 297.
 Szczepanik, J., Photographie 478.
 Szyfer, L., Rübenuntersuchung 278.
 Tafel, J., Carbonsäure 27.
 Tagliani, G., Indigo 466.
 Teclu, N., Holzschliff 476.
 Teeple, J. E., Jodoform 9.
 Teichke, R. v., Grünmalz 333.
 Teisler, Kieselflussssäure 347.
 Tellkampf, A., Druckformen 479.
 Thausing, Bier 349.

- Theis, F. C., Bäuchen 407.
 — Die Strangbleiche 537.
 Thiele, E., Seidenfäden *390. *391.
 Thiessen, W., Butter 298.
 Thiry, Kautschuk 504.
 Thoms, H., Maticoöl 133.
 — Lorbeerblätteröl 133.
 — Leinöl 501.
 Thormeyer, W., Nematoden 228.
 Thum, E., Essigbildner *6.
 Toelle, G., Schleudersortierer 473.
 Tönjes, C., Farbmuster *406.
 Tomlinson, G., Holzzucker 227.
 Tord, J. S., Stärke 225.
 Tourneur, H., Maischapparat 262.
 Traub, A., Diffusionssaft 277.
 Treadwell, F. P., Wein 319.
 Treff, W., Rosenöl 132.
 Trenckmann, M., Glacéleder 528.
 Tröger, J., Fichtennadelöl 133.
 Turner, J., Farbstoff 163.

 Ullmann, G., Indigo 136.
 — Apparatfärberei 537.
 Ulrich, A., Rübensaft 278.
 Urban, A., Färberei 401.
 Utz, Milchgerinnung 298.
 — Mohnölverfälschung 485.
 Uzel, H., Zuckerrübe 229.

 Valenta, E., Papier 476.
 Van den Hock, Rüben 233.
 Van Slyke, L., Milchsäuerung 297.
 Vaughn Machine Company, Narbenauf-
 pressmaschine 529.
 Velich, A., Betain 274.
 Vellumoid Paper Comp., Papier 474.
 Venator, Strontianverfahren 271.
 Venter, O., Färberei *399. 401.
 Verein der Spiritusfabrikanten,
 Schlemphen 373.
 Vereinigte Chemische Werke, Fett-
 säuren 494.
 Vereinigte Chininfabriken Zimmer
 & Cp., Oxyhydrochinin 103.
 Vereinigte Gelatine- und Gelatoidfo-
 lien- und Flitter-Gesellschaft, Ge-
 latine 533.
 Vereinigte Gummiwaaren-Fabriken
 Harburg-Wien, vorm. Menier-J. N.
 Reithoffer, Casein 513.
 — Galalith 513.
 Vereinigte Kunstseidefabriken, künstl.
 Seide 389.
 — Viscoselösungen 394.
 Verley, A., Allylphenolalkyläther 48.
 — Riechstoffe 127.

 Vermehren, A., Lagerungsversuch 266.
 — Zuckerlösungen 277.
 Villiers, Bagasse 292.
 Vilmar, Monobenzoylarbutin 105.
 Vitek, E., Zuckerrüben 241.
 Voelm, M., Strontiansaccharate 271.
 Vogel, Gährung 348.
 — Malz 335.
 Vogtmann & Cp., Leimbereitung 539.
 Voigt, A., Häuteentkalken 524.
 Voigt, B. R., Bier 351.
 Vollenbruck, A., Fluorindine 179.
 Vorländer, D., Acetplyhenylglycin-o-
 carbonsäure 47.
 Voswinkel, H., Cochenillesäure 219.

 Wachtel, G., Wasserstoffsuperoxyd-
 bleiche 442.
 Wackernagel, R., Spartein 105.
 Wagner, A., Verdampfapparat *250.
 — Färberei 417.
 Wagner, F., Gerste 321.
 Wahl, R., Gerste 322.
 — Gerstenmalz 330. 331.
 — Bier 332. 351.
 — Bakterien 338.
 — Gerstenbonitierung 358.
 Walbaum, H., Riechstoffe 133.
 Wallerstein, M., Mälzen 333.
 Walter, A., Indigoküpe 452.
 Walter, C. M., Gerbstoffe 525.
 Warr, W., Färberei 419.
 Warschawsky, J., Hefe 312.
 Wassmer, E., Siedepunkte 80.
 Weber, C. O., Guttapercha 506.
 — Kautschukwaaren 507.
 — Kautschukabfälle 507.
 — Kautschukanalyse 508.
 — Kautschukersatz 508.
 — Kautschukwerthbestimmung 509.
 Wedekind, E., Menthol 133.
 — Stereochemie 536.
 Wedekind & Cp., Oxyanthrachinone
 74.
 Wehrspann, W., Zuckerschleuder 263.
 Weil, H., Benzol 34.
 — Pararosanilin 163.
 Weil, L., Saponin 98.
 Weiland, W., Brühverfahren 236.
 Wein, E., Braugerste 321.
 Weinig & Sohn, Antriebsvorrichtung
 323.
 Weirich, Wein 320.
 Weis, F., Mälzen 327.
 Weisbach, C. H., Walzenmangeln 408.
 Weiss, R., Bleichen 401. 409.
 Wendeler, P., Rübenquotient 278.

- Wender, N., Hefe 308.
Wendt, O., Räucherapparat 295.
Wengraf, P., Extractöl 488.
Werle, F. A., Holzschleifen 472.
Werner-Kues, Reinhefe 369.
Westphalen, W., Nährpräparate 304.
Wettig, H., Malz 324.
Weyl, C., Steinkohlentheer *23.
Wheelwright, C. S., Holzstoff 473.
Whipp Brothers, Rohbaumwolle 420.
Wichelhaus, H., Sulfosäuren 80.
Wichmann, H., Gährung 343.
Wicköler-Kupper-Brauerei, Bier 351.
Wieske, P., Milch 298.
Wik, H., Bier 349.
Wilfarth, Zuckerrüben 228.
Will, H., Bierhefe 307.
— Sarcinakrankheit 344.
— Desinfection 345.
Willms, J., Klebergewinnung 301.
Willstätter, R., Färbetheorie 452.
Wimmer, A., Malz 334.
Wimmer, G., Nematoden 228.
Windisch, K., Weinschönen 319.
— Würze 340.
— Edelbranntweine 374.
Winkler, O., Papier 476.
Winter, H., Froschlaichpilz 239.
Winter, H., Sudmaischen 262.
— Zuckerschleuder 263.
— Rübenzucker 266.
Winter, K., Malzdarre 324.
Winternitz, E., Leim 532.
Winternitz, H., Bromöl 110.
Wintgen, W., Fleischextract 297.
Wintzer, H., Luftventil 373.
Wislicenus, H., Spiritus 370.
— Gerbstoffbestimmung 530.
Wissenschaftliche Station für Brauereien München, Gerstenanalysen 322.
Witt, O. N., Seide 395.
— Photographie 478.
Witte, H., Mehluntersuchung 294.
Witwizki, M. J., Dreifarbenphotographie 465.
Witzeck, R., Rohcyan 21.
Woelm, M., Raffinose 280.
Wohl, A., Acetylchlorid 6.
Wolff, A., Spiritusseife 498.
Wolff, W., Backofen 293.
Wolfenstein, R., Spartein 105.
Wolfmann, J., Strontiansaccharate 271.
Wolfs, H., Gerstenanalysen 322.
Wolkoff, J., Kattundruckwalzen 465.
Woltereck, H. Ch., Cyanwasserstoff 15.
Worstall, R. A., Terpentinöl 133.
Young, W. J., Hefe 314.
Zacharias, P. D., Färbetheorie 452.
Zänker, W., Kammzugfärben 456.
Zand, A., Perlmutterpapier 475.
Zeisel, S., Wein 319.
Zickerick, Zuckersäfte 263.
Zikes, H., Würze 344.
Zink, J., Eiweissgewinnung 301.
Zöhl, A., Proteinstickstoff 295.
Zoffmann, A., Margarine 299.
Zscheje, Verdampfapparate 257.

Sach-Register.

- Abläutern 337.
Acetamidobenzoësäure 89.
Acetamidodinitronaphtalin 143.
Acetylamidochloracetylbenzylamin 34.
Acetylamidonitroanthrachinon 171.
Acetylchlorid 6.
Acetyldiamidophenolsulfosäure 187.
Acetylentetrachlorid 10.
Acetylphenylglycin 54.
Acetylphenylglycincarbonsäure 47.
54.
Acetylrufigallussäuretetramethyläther 95.
Acetyltropasäurechlorid 105.
Acetyltropyllupinein 105.
Acetyltropyltropein 105.
Acetylwasserstoffsuperoxyd 81.
Acetyldiamidokresoläther 208.
Aethanolaminodioxyacetophenon 91.
Aetherstat. 541.
Aethylamidonitroanthrachinonsulfosäure 74.
Aethylaminoacetobrenzcatechin 90.
Aethylgeraniol 122. 123.
Aethylpropyliminobarbitursäure 98.
Aethylpseudojononhydrat 127.
Akazienblüthenöl 123.
Alacet 318.
Albumosen 328.
Aleuronat 304.
Alfazellstoff 473.
Alizarin-Astrol 455.
Alizarin-Cyaningrün 434.
Alizarinstat. 541.
Alkalicyanamid 11.
Alkalischmelze 80.
Alkaloidenstat. 541.
Alkaminester 104.
Alkoholbestimmung 319.
Alkoholherstellung 5.
Alkylaminoacetobrenzcatechin 90.
Alkyloxypyrimidinderivate 11.
Allylanisol 48.
Allylphenolalkyläther 48.
Ameisensäure 456.
Amidoacetanilid 207.
Amidoacetylphenylglycin 54. 55.
Amidoalizarin 62.
Amidoalizarinmethylether 62.
Amidoanthrachinone 68. 70. 76. 191.
Amidoarylamidoacylradical 208.
Amidobenzoësäure 44.
Amidobenzolamidocarbonylamidonaphtolsulfosäure 209.
Amidobenzolazoamidonaphtolsulfosäure 192.
Amidocarbonsäureester 87. 110.
Amidochloranthrachinon 76.
Amidochlorphenol 50.
Amidochlorpyrazol 46.
Amidoformylphenylglycin 55.
Amidokohlenwasserstoffe 48.
Amidokresol 30. 50.
Amidomethansulfosäuren 57.
Amidomonoalkylaniline 185.
Amidomonoazofarbstoffe 193.
Amidonaphtoldisulfosäure 210.
Amidonitrobenzylsulfosäure 86.
Amidooxyanthrachinon 60.
Amidooxyanthrachinonsulfosäure 174.
Amidooxybenzylalkohole 39.
Amidooxybenzyllessigsäureester 41.
Amidooxybenzylsulfosäure 38.
Amidooxydiphenylamine 79.
Amidophenol 30. 43.
Amidophenolsulfosäure 42.
Amidosalicylsäure 31.
Amidotolylthioharnstoff 150.
Aminoalkohole 91.
Aminoamidstickstoff 295.
Aminonitrobenzaloxim 29.
Aminoparaxanthine 102.

inotheophyllin 101.
 ylalkohol 5.
 sthol 49. 133.
 lidoanthrachinonmonosulfosäure
 69.
 lidonitrobenzylsulfosäure 36.
 linfarbenstat. 542.
 linölstat. 542.
 linschwarz 462.
 saldehyd 32.
 sol 49.
 triche 499.
 hracenanalysen 80.
 hracenchromblau BB u. G 425.
 hracenfarbstoffe 164.
 hracenoxydation 59.
 hracenreihe 178.
 hracenstat. 542.
 rachinon 165.
 rachinonmonosulfosäure 67.
 rachinonreihe 66. 174. 177.
 rachinontrioxysulfosäure 166.
 rachrysondialkyläther 62.
 ranilodiessigsäure 58.
 ranilsäure 54.
 ranilsäuremethylester 212.
 rarufindimethyläther 74.
 febrinstat. 542.
 körper 111.
 nondoppellactate 9.
 nonlactate 8.
 septika 110.
 geraniöle 122.
 substituierte Naphtylamine 80.
 altuntersuchungen 502.
 ungsenzyme 812.
 ackmaschine *335.
 lerivate 42.
 rbstoffe 179.
 üreviolett 481.

 ofen 293.
 hvorrichtung 407.
 sse 292.
 rienflüssigkeitscultur 110.
 ianwurzel 107.
 tursäure 97.
 lack 213.
 itätszahl 449.
 wolleanfärben 468.
 wollemercerisirung 444.
 wolleschwächung 443.
 wolffärbungenätzen 469.
 wollfarbstoffe 144. 149.
 wollsaatöl 486.
 wollsamen 801.
 wollspinnerei 397.
 resher. d. chem. Technologie. L. 2.

Beizethorie 449.
 Beizfärbungen 456.
 Belichtungsversuche 471.
 Benzaldehydsulfosäure 37.
 Benzinbrände 472.
 Benzinreinigung 472.
 Benzobraun 430.
 Benzo-Echtgelb 426.
 Benzo-Echthroth 429.
 Benzoösäure 33.
 Benzolazophenylanthranilsäure 196.
 Benzoldarstellung 25.
 Benzolsulfamidonaphtolsulfosäure
 186.
 Benzylamincarbonsäure 33.
 Benzylaminderivate 32.
 Benzylchloridmagnesium 121.
 Bergamottöl 138.
 Berlinerblau 20.
 Betainbestimmung 280.
 Betaïngewinnung 273.
 Bieranalysen 331. 351.
 Biererzeugung 360.
 Bierfiltration 350.
 Bier-Harztrübung 349.
 Bierhefe 307.
 Bierherstellung 337.
 Bierkohlensäure 348.
 Bierleitung 345.
 Bierpasteurisirung 350.
 Bierschaumhaltigkeit 341. 349.
 Bierverbrauch 363.
 Bier-Zinntrübung 348.
 Bildbänder 479.
 Blätter-Guttapercha 506.
 Blasengährung 343.
 Blaubestimmung 21.
 Blauholz-Formaldehyd 218.
 Blauholzstat. 542.
 Blausäure 19. 20.
 Bleichmittel 442.
 Bleiniederschläge 277.
 Blütenextractöle 131.
 Blumengerüche 113. 124.
 Blutarten 111.
 Blutegel 111.
 Blutgerinnung 111.
 Blutlaugensalz-Aetzwirkung 466.
 Bohnensalatuntersuchung 305.
 Braga 355.
 Branntwein 375.
 Branntweinbrennerei 378.
 Branntweinerzeugung 379.
 Branntweinsteuer 379.
 Branntweinsteuerbefreiung 377.
 Branntweinverbrauch 382. 383.
 Brasilin 219.

Brauereibetrieb 345.
 Braugerste 321.
 Braunbierbrauerei 363.
 Brauverfahren 336. 341.
 Brechweinstein 9.
 Breitbleiche 443.
 Breitfärbemaschine *403.
 Brennereibetriebsfehler 369.
 Brennerei-Gährbottiche 317.
 Brennereiverfahren 369.
 Brillantwalkblau 424.
 Brillant-Wollblau 431.
 Bromanilidoanthrachinonmonosulfosäure 169.
 Brombenzoylbenzoëssäure 76.
 Bromcyanmethylantranilsäure 157.
 Bromhydratropyltropein 105.
 Bromindigo 137.
 Bromlecithin 110.
 Bromnitrobenzaldehyd 30.
 Bromöle 110.
 Bromoform 9.
 Bromphenetol 49.
 Bromtolylindigo 135.
 Bronzeschreibstifte 502.
 Buntpapierfabrikation 477.
 Buntreserven 414.
 Busa 355.
 Butter 298.
 Butterverfälschungen 299.
 Butylchloralhydrat 89.

Calciumphenolate 28.
 Caffein 99.
 Caffeincarbonsäure 100.
 Camphen 129.
 Campherphoron 133.
 Campherstat. 543.
 Carbonsäurestat. 543.
 Carbonsäureester 27.
 Carbonsäuren 27.
 Caseindarstellung 302.
 Casein-Formaldehyd 513.
 Cassieblüthenöl 118. 125.
 Castilloamilch 504.
 Celluloid 511.
 Celluloidgegenstände 511.
 Celluloidlöslichkeit 512.
 Celluloidpatronenhülse 511.
 Celluloidschichten 512.
 Celluloidunterlagen 479.
 Celluloseacetatlösung 417.
 Cellulose-Acetylderivate 394.
 Celluloseconstitution 398.
 Centrifuge 263.
 Cesarine 299.
 Chinaldinjodalkylat 156.

Chininchlorhydrat 104.
 Chininstat. 542.
 Chinizarin 165.
 Chinolincarbonsäure 164.
 Chinolinfarbstoffe 158.
 Chinolinjodäthylat 158.
 Chloralacetonchloroform 81.
 Chlordioxyanthrachinon 75.
 Chlordioxynaphtalindisulfosäure 59.
 Chlorindanthren 170.
 Chlornaphtylamin 65.
 Chlornitrobenzaldehyd 30.
 Chlornitrobenzylsulfosäure 36.
 Chloroformstat. 541.
 Chloroxymethylbenzol 64.
 Chlorphenol 41.
 Chlortheophyllin 101.
 Chromatgelatineumdruckpapier 478.
 Chromgerbung 529.
 Chromlederuntersuchung 532.
 Chromotrop 440.
 Chrysaazindimethyläther 74.
 Chrysenchinon 86.
 Citral 133.
 Citronensäure 319.
 Citronensäurestat. 542.
 Citropten 133.
 Citrylidenacetessigester 119.
 Citrylidenessigsäure 127.
 Citrylidenmalonsäure 120.
 Cochenillesäure 219.
 Cochenillestat. 542.
 Cocosfett 487.
 Cocosfettnachweis 488.
 Cognac 375.
 Cognacbrennerei 383.
 Collodiumstat. 541.
 Colonialmelasse 266.
 Colonialzucker 266.
 Colonialzuckerernten 292.
 Colophonium 503.
 Consumstückzucker 266.
 Culturheferassen 310.
 Cuminaldehyd 125.
 Cyanacetylcyanamid 10.
 Cyanalkalien 12.
 Cyanbenzylnaphtylamin 52.
 Cyandiäthylacetylguanidin 96.
 Cyandiäthylacetylharnstoff 95.
 Cyandiäthylacetylphenylharnstoff 96.
 Cyandialkylacetylharnstoffe 95.
 Cyandipropylacetylharnstoff 96.
 Cyanessigsäuremethylester 11.
 Cyanide *14. *16. 19.
 Cyanindustrie 22.
 Cyaninfarbstoffe 156. 164.
 Cyaninreihe 156.

- Cyankaliumstat. 541.
 Cyanmethyläthylanilin 51.
 Cyanmethylanilin 52.
 Cyanmethylnitridin 52.
 Cyanverbindungen *16.
 Cyanwasserstoff 15. 17.
 Cyclocitrylidenessigsäure 127. 128.
 Cyclohexencarbonsäuren 117.
 Cymase 313.
 Dampfkochapparat 483.
 Dampftrockenapparat 238.
 Darrmalsauszug 358.
 Darrtrommel 322.
 Dauerbutter 299.
 Degras 484.
 Demerarazucker 292.
 Desinfectionsmittel 500.
 Destillirapparat *372. *373.
 Dextrin 225.
 Diacetylrufigallussäuretetraäthyläther 95.
 Diäthyliminobarbitursäure 96.
 Diäthylmalonylharnstoff 106.
 Dialkylamidoacetonitrile 58.
 Dialkylbarbitursäure 96.
 Dialkyliminobarbitursäure 96.
 Diamidoacridinfarbstoffe 157.
 Diamidoanthrachinon 63.
 Diamidoanthrachrysondimethyläther 63.
 Diamidoanthrarufindialkyläther 172.
 Diamidochlorbenzolsulfosäure 183.
 Diamidochrysazindimethyläther 177.
 Diamidoformyldiphenylamin 46.
 Diamidophenolsulfosäure 194.
 Diamidosulfosäuren 197.
 Diaminobenzoësäure 88.
 Diaminobenzoësäureäthylester 88.
 Diaminobenzoësäuremethylester 89.
 Diastasewirkung 225.
 Diazobrillantscharlach 429.
 Diazofarbstoffe 181. 193.
 Diazonaphtalinsulfosäure 189.
 Diazonitroamidosalicylsäure 200.
 Dibenzoylsuperoxyd 81.
 Dibenzylbarbitursäure 98.
 Dibenzyliminobarbitursäure 97.
 Dibromfluoran 64.
 Dibromindigo 138.
 Dibromtolylindigo 136.
 Dichlorcaffein 101.
 Dichlorcyanmethylantranilsäure 157.
 Dichlordimethylfluoran 64.
 Dichlornaphtylaminsulfosäure 185.
 Dickmaisverfahren 340.
 Dicyanhexylglutarsäure 120.
 Dicyanisobutylglutarsäure 120.
 Diffuseurverschluss 229.
 Diffusionsabwässer 229. 230.
 Diffusions-Formalin 231.
 Diffusionsaft 276.
 Diffusionsverfahren 229.
 Diffusionsverluste 230.
 Dihydrocuminalkohol 133.
 Dimethylamidophenyldimethylpyrazolon 90.
 Dimethylaminoacetobrenzcatechin-chlorhydrat 92.
 Dimethylaminoparaxanthin 103.
 Dimethylaminotheophyllin 102.
 Dimethylcyclohexencarbonsäure 117.
 Dimethylsuccinamid 24.
 Dimethyloxycyclohexancarbonsäure 114.
 Dinatriumcyanamid 13.
 Dinitroacetyldiphenylamin 47.
 Dinitroäthylamidoanthrachinon 72.
 Dinitroanthrachrysondimethyläther 62.
 Dinitrodibromdiamidoanthrachinon 66. 67.
 Dinitromethylamidoanthrachinon 72.
 Dinitromonomethylamidoanthrachinon 73.
 Dioxyaldehyde 31.
 Dioxydiphenylamin 142.
 Diphensäure 60.
 Diphenylamindicarbonsäure 44.
 Diphenylnaphtylmethanfarbstoffe 164.
 Dipropyliminobarbitursäure 97.
 Dividivi 515.
 Dreifarbendruck 465.
 Dreifarbenphotographie 465. 479.
 Druckformen 479.
 Druckpapiere 475.
 Druckverfahren 479.
 Druckwalzen 465.
 Druckwalzenherstellung 464.
 Echtlichtorange 428.
 Edelbranntweine 374.
 Eichenholzextract 515. 516.
 Eichenrinde 515.
 Eisenalbuminat 108.
 Eisencyanverbindungen 20.
 Eisengarnschuss 417.
 Eiweissabscheidung 302.
 Eiweissgewinnung 301.
 Eiweisspräparate 302.
 Eiweissverbindungen 327.
 Ekgonin 106.
 Elaidinsäure 496.

Elektrochemie:

- Aethylaminoacetobrenzcatechin 92.
 - Amidokohlenwasserstoffe 48.
 - Amidokresol 30.
 - Amidophenol 30. 43.
 - Amidosalicylsäure 31.
 - Anilin 27.
 - Anthracen 59.
 - Anthrachinon 59.
 - Arzneimittel 92.
 - Azofarbstoffe 187. 214.
 - Azoxybenzol 27.
 - Benzoëssäure 60.
 - Bleichen 442.
 - Bromindigo 137. 139.
 - Bromoform 9.
 - Carbonsäuren 27.
 - Chlor 442.
 - Cyanide 14.
 - Cyclohexancarbinol 117.
 - Cyclohexencarbonsäure 117.
 - Diphensäure 60.
 - Farbstoffe 187. 214.
 - Gerberei 529.
 - Glycocollkupfer 48.
 - Indigo 137. 139.
 - Indigobromsubstitution 137. 139.
 - Jodoform 9.
 - Kartoffelstärke 222.
 - Kathoden 27.
 - Leukobromindigo 137. 139.
 - Melassereinigung 247.
 - Methylamin 7.
 - Milch 297.
 - Naphtalin 59.
 - Nitrobenzoëssäure 30.
 - Nitrobenzol 27. 30. 43.
 - Nitrokohlenwasserstoffe 48.
 - Nitrotoluol 27.
 - Phenanthren 60.
 - Phtalsäure 59.
 - Reisstärke 222.
 - Riechstoffe 117.
 - Rohsaftreinigung 246.
 - Stärke 222.
 - Trimethylamin 7.
 - Trimethylcyclohexanoncarbonsäure 117.
 - Trimethyloxycyclohexancarbonsäure 117.
 - Zuckergewinnung 232.
 - Zuckerreinigung 246. 248.
 - Zuckersaftreinigung 248.
- Endvergährungsgrad 341.**
Energin 304.
Entfettungsbehälter *481.
Enthaarungsmittel 524.
- Entwicklerfarbstoffe 208.**
Enzyme 333.
Enzymfett 498.
Erbsenzuckergehalt 304.
Erythrooxyanthrachinonäther 74.
Essigbildner *6.
Eucasin 304.
Extractionsrückstände 480.
Extractöl 488.
- Fabrikbetriebsverluste 260.**
Fadenschlichtmaschine 408.
Fadenspannvorrichtung 405.
Fäcalspiritus 370.
Färbebottich *399. 400. 403.
Färbemaschine *402.
Färbereiameisensäure 456.
Färbetheorie 451. 452.
Färbevorrichtung *398. 400. 401. *402.
Farbeentfernen 501.
Farbenphotogramme 478.
Farbestifte 502.
Farbholzstat. 541.
Farblackdarstellung 211.
Farblacke 211. 218. 484.
Farblackherstellung 215.
Farbmuster 418.
Farbstoffreactionen 472.
Farnesol 123.
Fasernbleichen 409.
Faserstoffbehandlung *399.
Faserstoffe *387.
Faserstoffmetallisierung 418.
Federdichtmachen 422.
Fehling'sche Lösung 278.
Fellefärben 529.
Ferrocyanatrium 18.
Fettbestimmung 297. 298.
Fettdestillation *495.
Fettlösungsmittel 480.
Fettsäurebestimmung 488.
Fettsäureester 494.
Fettspaltung *494. 497.
Fettstoffe 480.
Fettuntersuchung 488.
Fichtennadelöle 133.
Fichtenrinde 515.
Fichtenterpen 523.
Firnisse 499.
Firnisersatz 499.
Firnisstat. 541.
Fischthran *482.
Flachspflanze 395.
Flachsprüfungen 396.
Flachsrotteinrichtung *395.
Flachswasserröste 396.

Flaschenkwass 355.
 Flavophosphine 441.
 Fleischbeurtheilung 297.
 Fleischconserven 297.
 Fleischconservierungsmittel 296.
 Fleischextract 296.
 Fleischhaltbarmachung 295.
 Fleischkochen 296.
 Fluorammonium 348.
 Fluorbestimmung 319.
 Formaldehyddextrin 82.
 Formaldehyd-Wismuth-Eiweissver-
 bindung 108.
 Froschlaichpilz 239.
 Fruchtätherbildung 316.
 Fruchtsäfte 303.
 Fructol 304.
 Füllstoffherstellung 478.
 Fuselöl 5.
 Fuselölstat. 541.
 Fuselölursprung 315.
 Futterknochenmehl 306.
 Futtermittel 274.

Fährbottiche 307.
 Fährbottichkühlung 369.
 Fährführung 337. 366.
 Fährkellerinfection 345.
 Fährkraft 307.
 Fährspunde 307.
 Fährung 314.
 Fährungsamylalkohol 6.
 Fährungsindustrie 347.
 Fährungsschwefligsäure 316.
 Fährverfahren 343.
 Galaktogen 304.
 Galalith 513.
 Galläpfelstat. 542.
 Garnfärben 402.
 Garnaoxydiren 405.
 Garnstangen 402.
 Gelatine 533.
 Gelatinehohlkörper 512.
 Geraniol 113.
 Gerbbrühen 515.
 Gerben mit Elektrizität 529.
 Gerbereibeizmittel 525.
 Gerbextractanalysen 517.
 Gerbmittelauslaugen 514.
 Gerbmittlextraction 513.
 Gerbstoffbestimmung 530.
 Gerbstoffbrühen 522.
 Gerbstoffextractgewinnung *520.
 Gerbstoffextrahiren 525.
 Gerbstoffgehalte 515.
 Gerbstoffuntersuchung 530.
 Gerbtrommel *525.

Gerstealbumin 327.
 Gersteanalysen 322.
 Gersteextractbestimmung 358.
 Gerstegerbstoff 334.
 Gersteglobulin 327.
 Gersteglutin 328.
 Gerstenbewerthung 357.
 Gerstenbonitirung 358.
 Gerstenbonitirungssysteme 321.
 Gersteneiweiss 330.
 Gersteneiweissgehalt 359.
 Gerstenmalz 330.
 Gerstenwaschmaschine 322.
 Gersteprobenahme 357.
 Gerstestickstoff 321.
 Gerbestudien 322.
 Gerstewachsthum 327.
 Gespinnstfasern 296.
 Gespinnstherstellung 388.
 Getreidemaichen 366.
 Getreideweichen 326.
 Gewebebedrucken 415. 416.
 Gewebefeuersichermachen 420.
 Gingergrasöl 133.
 Glacéleder 528.
 Glaserkitt 502.
 Glasmalz 335.
 Gliadinbestimmung 294.
 Glycerinbestimmung 488.
 Glycerinbildung 315.
 Glycerinstat. 543.
 Glykase 313.
 Glykolsäureanilidcarbonsäure 58.
 Goldschwefel 511.
 Grünmalz 326.
 Grünmalzauszug 358.
 Grünmalzwender 322.
 Grünsirup 265.
 Grubenhölzer 534.
 Gummiabfälle 508.
 Gummisäcke 506.
 Gurafin 417.
 Guttapercha 537.
 Guttaperchaanalyse 510.
 Guttapercha-Constitution 506.
 Guttaperchacultur 505.
 Guttaperchasorten 506.

Haarefärben 418.
 Hämatoxylin 219.
 Häuteeinsalzen 524.
 Häuteentkalken 524.
 Haferstatistik 359.
 Halbseidefärben 463.
 Halogennitrobenzaldehyde 29.
 Halogensilbergelatine 478.
 Hartspiritus 376.

Harzentfärben 500.
 Harzöl 499.
 Hefe 307.
 Hefeathmung 316.
 Hefebottiche 307.
 Hefeernährung 314.
 Hefeextract 314.
 Hefefabrikation 308.
 Hefefermente 312.
 Hefefortzuchtungsverfahren 366.
 Hefegährung 312.
 Hefeinvertin 312.
 Hefekatalase 313.
 Hefelab 313.
 Hefenachweis 343.
 Hefenextract 314.
 Hefenextractnachweis 297.
 Hefengut 309.
 Hefenoxydasen 312.
 Hefepresssaft 314.
 Hefetriebkraft 308.
 Hefeverhalten 309.
 Heilserum 111.
 Heizdampfzuführung 257.
 Heizkörper 257.
 Himbeersaft 304.
 Holzgeiststat. 543.
 Holzimprägnierung 534.
 Holzschleifen 472.
 Holzschliffbestimmung 476.
 Holzspiritus 370.
 Holzstoffentwässern 473.
 Holzzucker 227.
 Hopfen 335.
 Hopfenbitterstoffe 335.
 Humulin 335.
 Humulon 335.
 Hydrocyanarobodinaphtylimid 77.
 Hydrogenase 312.
 Hydrosulfitanwendung 467.
 Hydrosulfit-Formaldehyd 467.
 Hydrosulfitküpe 410. 452.
 Hydrosulfit NF 436.
 Hydrosulfitverbindungen 468.

 Iminodiäthylbarbitursäure 97.
 Immedialblau 156. 454.
 Immedialfarben 469.
 Immedialindon 426. 454.
 Imprägnierungsmittel 500.
 Indanthren 424.
 Indigoätzbad 466.
 Indigoätzen 466.
 Indigo, bromirt 138.
 Indigobromsubstitutionsproducte 137.
 Indigodarstellung 136.
 Indigoersatz 454.

Indigofabrikation 134.
 Indigofärberei 453.
 Indigofarbstoffe 78. 135.
 Indigogewinnung 136.
 Indigoherstellung 134. 410.
 Indigoküpe 452.
 Indigolenkoverbindung 137.
 Indigoreinigen 133.
 Indigoreservagemethoden 466.
 Indigostat. 543.
 Indigosulfat 140.
 Indigotin 136.
 Indoldarstellung 135.
 Indophenole 50.
 Indoxyl 134.
 Indoxysäure 134.
 Infectionsnachweis 345.
 Invertase 313.
 Invertin 311.
 Isobutylglutarsäure 120.
 Isoharnstoffalkyläther 11.
 Isoleucin 281.
 Isomaltose 225.
 Isoölsäure 496.
 Isopropyläthylalkohol 6.

Jahresbericht 538.
 Jasminblüthen 132.
 Jasminblüthenöl 132.
 Jodlecithin 109.
 Jodoform 9.
 Jodpräparate 108.
 Jute 397.

Känguruhleder 529.
 Käseindustrie 300.
 Käsereifung 300.
 Kaffeebuch 536.
 Kaffernbiere 357.
 Kalandar 408.
 Kalkmilchreinigung 242.
 Kaltvulcanisiren 506.
 Kammzugbedrucken 416.
 Kammzugfärben 456.
 Kartoffelbrennerei 365. 369.
 Kartoffelcultur 220.
 Kartoffeleinmieten 220.
 Kartoffelknollenfäule 220.
 Kartoffelmieten 221.
 Kartoffelstärke 222. 225.
 Kartoffelstatistik 359.
 Kartoffelvergährung 368.
 Kaschmirblau 432.
 Kaschmirschwarz 432.
 Kastanienholzextract 515. 516.
 Katalase 311.

atigen-Brillantschwarz 434.
 atigengrün 433.
 atigenindigo 432.
 atigenrothbraun 430.
 atigenschwarz 469.
 attundruckwalzen 465.
 autschukabfälle 507.
 autschukanalyse 508.
 autschukbestimmung 510.
 autschukcultur 503.
 autschukersatz 508.
 autschukgewinnung 504.
 autschukproduction 504.
 autschukuntersuchung 510.
 autschukvulcanisiren 507.
 autschukwaaren 507. 511.
 autschukwerthbestimmung 509.
 eramin 347.
 ettendruckmaschine 405.
 iefernsägespäne 370.
 ieselfluorthonerde 347.
 ieselflussssäure 347.
 ierschbranntweine 374.
 lebergewinnung 301.
 leie 305.
 nochenentfettung 480.
 nochenfettsäuren 497.
 noppeln 515.
 kohlehydratbestimmung 305.
 kohlensäurepumpe 242.
 kornrade 306.
 kresolcalcium 29.
 kresoltrennung 28.
 krystallisationsbehälter *261.
 krystallisationsprocess 278.
 kunstbutter 298.
 kunstseide 389. 394.
 kurzhochmaischverfahren 340.
 kwass 355.

Lactate 7.
 läuterbottich 336.
 läuterungsbottich 336. 337.
 lagerbiere 352.
 lagergefässe 348.
 lagerungsversuch 266.
 latexarten 505.
 lebensmittelconserviren 302.
 lecithin 109. 313.
 lederabfälle 529.
 lederausschlag 530.
 lederbleichen 529.
 lederextractbrühen 523.
 lederfabrikation 536.
 ledernarben 529.
 lederprüfung 532.
 leimherstellung 532.

Leimleder 532.
 Leimmilch 474.
 Leinöltrocknen 501.
 Leinöluntersuchung 501.
 Lepidinjodäthylat 156.
 Leuchtspiritus 376.
 Leukobasen 479.
 Leukochinizarin 176.
 Leukomalachitgründisulfosäure 38.
 Leukooxyanthrachinone 176.
 Linalool 112.
 Lindenblüthenöl 123.
 Linoleumdeckmasse 407.
 Linoleummasse 406.
 Linoleummosaik 407.
 Löschpapier 475.
 Lorbeerblätteröl 133.
 Lüftungsapparat 343.
 Lüstrirmaschine 408.
 Lupinensamen 305.
 Lupulinsäure 335.

Mälzerei 326.
 Mälzerei-Kohlensäure 327.
 Maiblumen 114.
 Maiglöckchenöl 125.
 Maischapparat 262.
 Maischbad 359.
 Maischeabläutern 335.
 Maischekochen 340.
 Maischen 333.
 Maischerückstände 336.
 Maischesäuerung 366.
 Maischewassermenge 340.
 Maischprocess 339.
 Maischversuche 328.
 Maiskolben 370.
 Maismehlnachweis 295.
 Malafu 356.
 Malerfarben 537.
 Maletrinde 513.
 Maltosehydrolyse 225.
 Malzalbumin 327.
 Malzanalysen 358. 359.
 Malzausbeute 338. 359.
 Malzbakterien 338.
 Malzbereiten 325.
 Malzbier 351. 352.
 Malzdarre 324. *325.
 Malzextract 337.
 Malzeglasigkeit 334.
 Malz-Formaldehyd 335.
 Malzglobulin 328.
 Malzglutin 328.
 Malzherstellung 324.
 Malzstickstoff 329.
 Malztrommel 323. 324.

- Malzwassergehalt 335.
 Malzwender 323. 324.
 Mangrovenrinde 515. 516.
 Manilahanf 397.
 Margarine 299.
 Margarinefabriken 299.
 Margarinepilze 299.
 Massanga 356.
 Maticoöl 133.
 Mehlbleichen 294.
 Mehlbuch 537.
 Mehlsäure 294.
 Mehlteig 294.
 Mehluntersuchung 294.
 Melasse 270.
 Melassebehandlung 247.
 Melassebrennerei 369.
 Melassefuttermittel 274. 275.
 Melasseschlempe 273.
 Melasseschnitzel 274.
 Melasseträger 275.
 Melassetrockenschnitte 239.
 Melibiose 280. 313.
 Menthol 133.
 Menthon 133.
 Mercerisiren 404.
 Mercerisirvorrichtung *405.
 Metallseifenlösungen 500.
 Methansulfosäure 56.
 Methylalkoholbestimmung 10.
 Methylamin 7.
 Methylaminoacetobrenzcatechin 90.
 Methylaminoparaxanthin 103.
 Methylcaffein 100.
 Methyläthylalkohol 6.
 Methylencitronensäure 82.
 Methylengrün 434.
 Methylenhippursäure 94.
 Methylennitrohippursäure 94.
 Methylgeraniol 123.
 Methylgeranioljodmagnesium 123.
 Methyljonone 125.
 Methylolbenzamid 33. 34.
 Methylolchloracetamid 33.
 Methylpentencarbonsäure 120.
 Methyl-Pseudojononhydrat 127.
 Milch 297.
 Milchwakterien 297.
 Milchconservierung 298.
 Milch-Formaldehyd 298.
 Milchgerinnung 298.
 Milch-Kryoskopie 298.
 Milchpasteurisiren 297.
 Milchproduction 297.
 Milchsäure 7.
 Milchsäuremaische 368.
 Mimosenrinde 515.
 Mineralgerbverfahren 528.
 Mineralschmieröle 488.
 Mirabellenbranntwein 374.
 Mischvorrichtung 365.
 Mohnölverfälschung 485.
 Monoazofarbstoffe 179. 184. 205.
 Monobenzoylarbutin 105.
 Monobromphenylglycincarbonsäure 156.
 Monodiazoverbindungen 197.
 Monoformylamidonaphtol 79.
 Monoformyldimethyldiamidodioxypyrimidin 83.
 Monomethylamidoanthrachinon 71.
 Monomethyldiamidodiarylmethansulfosäure 55.
 Monomethyldiamidodiphenylmethansulfosäure 56.
 Monomethyldiamidoditolylmethansulfosäure 56.
 Monomethyldiamidodixylylmethansulfosäure 57.
 Mononitroanthrachinonsulfosäuren 178.
 Monooxyanthrachinon 75.
 Morphin 106.
 Moschuskörneröl 123.
 Moststatistik 320.
 Mucoraceen 316.
 Muldentrockner *237.
 Mycologie 537.
 Myrobalanenextract 515.
 Nachgussnehmen 340.
 Nachproductenarbeit 264.
 Nachproductenverfahren 264.
 Nährpräparate 304.
 Nahrungsmittel 300.
 Nahrungs-Phosphorverbindung 300.
 Naphtalinindigo 78.
 Naphtalinreihe 165. 179.
 Naphtisatin 76.
 Naphtolgelb 179.
 Naphtyldiphenylmethanreihe 179.
 Natriumhydrosulfit 469.
 Natriumsuperoxyd 442.
 Nematoden 228.
 Nerol 113.
 Neroliöl 113. 124.
 Neuronal 106.
 Nichtzuckerlösungen 270.
 Nichtzuckerstoffe 278.
 Nitranilin 31.
 Nitroacetylmetanilsäure 42.
 Nitroacetylphenylglycin 54.
 Nitroalizarinalkyläther 61.
 Nitroamidobenzylsulfosäure 86.

- Nitroamidooxybenzoësäure 203.
Nitroamidooxydiphenylcarbonsäure 152.
Nitroamidophenolsulfosäuren 200.
Nitroaminobenzoësäureäthylester 88.
Nitrobenzoësäure 30.
Nitrobenzylalkohol 32.
Nitrocellulose 888.
Nitrochlorbenzoësäure 36.
Nitrochlorbenzylsäure 35.
Nitrochlorbenzylsulfosäure 35. 86.
Nitroderivate 537.
Nitrodiacetphenylendiamin 141. 142.
Nitrodimethylamidoanthrachinon 73.
Nitroformylphenylglycin 55.
Nitrooxybenzylmethylether 40.
Nitrooxybenzylsulfosäure 36. 39.
Nitrophenylmilchsäureketon 58.
Nitrophthalanilsäure 79.
Nitrotoluol 27.
Nucleïnbasen 312.
Nutrose 304.
- Oberhefe 315.
Oelgewinnung 483.
Oelreinigung 483.
Oelsäure 497.
Oelschmierung 488.
Oeltechnologie 537.
Oelveränderung 483.
Olivenaufbewahrung 485.
Olivenöle 485.
Opiansäure-Lupineïn 105.
Orange 429.
Oxalsäurestat. 541.
Oxyalkylamidoanthrachinone 70.
Oxyanthrachinone 74. 173.
Oxyanthrachinonmethylether 74.
Oxyanthrachinonsulfosäure 167.
Oxyazobenzole 455.
Oxyazofarbstoffe 179. 185. 197.
Oxybromanthrachinon 76.
Oxycyclohexancarbinole 114.
Oxycyclohexancarbonsäuren 114.
Oxydasen 312. 313.
Oxyhydrochinin 103.
Oxynitrosuccinbenzylamin 33.
- Palmettoextract 515.
Palmölfettsäuren 497.
Papaverin 106.
Papierfabrikation 472.
Papierfärberei 477.
Papiergelatiniten 474.
Papierleimen 474.
Papiersäuren 476.
- Papierstoff 473.
Paraalkylamidooxyanthrachinon 70.
Paraamidooxyanthrachinon 70.
Parakautschuk 504.
Parakautschukbäume 503.
Paranitranilinroth 486.
Pararosanilin 163.
Pasteurisirapparate 350.
Patschouliöl 133.
Pechespritzapparate 351.
Pentosane 306.
Pentosen 279.
Peptase 313.
Peptasewirkung 210.
Peptonhydrochlorat 107.
Peptonsalze 107.
Perlmutterpapier 475.
Petitgrainöl 112.
Petrolasphalte 502.
Pfefferminzblätter 107.
Pflanzenfarbstoffe 219.
Pflanzenfasergewebebeglänzendmachen 419.
Pflanzenpollenkörner 111.
Phenanthrendiol 86.
Phenoläthersulfosäuren 87.
Phenolalkalisalze 84.
Phenoletrennung 28.
Phenyläthercarbonsäure 49.
Phenylamidoacetonitril 45.
Phenylaminotheophyllin 102.
Phenyldimethyldimethylamidopyrazolon 46.
Phenylgeraniol 123.
Phenylglycincarbonsäure 53. 156.
Phenylmethyldimethylamidopyrazol 45. 46.
Phenylmethylpyrazolon 213.
Photogramme 479.
Photographie 477.
Phtalsäure 60.
Pilocarpin 104.
Pinenbromhydrat 180.
Pinenchlorhydrat 129.
Pinophoron 138.
Planknotenfänger 473.
Plasmon 304.
Polarimeterverwendung 359.
Polarisation 278.
Polyoxyanthrachinonchinoline 61.
Polyoxyanthrachinonsulfosäure 167.
Posamentenfransenmustern 406.
Pressdiffusion 231.
Presshefen *308.
Pressverfahren 233.
Propenylphenetol 49.
Protocatechualdehyd 31.

Pseudoazimidobenzolrest 198.
 Pseudojonon 122.
 Pseudojononhydrat 126.
 Puro 305.
 Purpurinsulfosäure 175.
 Pyridinfarbstoffe 164.
 Pyrogalloldiglykolsäure 93.
 Pyrogallolglykolsäuren 92.
 Pyrogallolmonoäthyläther 93.
 Pyrogallolmonoglykolsäure 93.

Quebrachoextract 515.
 Quebrachoextractherstellung 518.
 Quebrachoholz 515.
 Quebrachostat. 543.
 Quebrachoverfälschung 532.
 Quotientenbestimmung 278.

Raffinadefüllmassen 267.
 Raffinationsverfahren 269.
 Raffineriebetrieb 269.
 Raffinose 280.
 Ramie *396. 398.
 Rectificirsäule *371.
 Reinheitsquotienten 278.
 Reseda 114. 128.
 Réserve grasse 470.
 Resorcylaldehyd 32.
 Rhodulingelb 427.
 Rieselweiche 327.
 Roborat 304.
 Roggenstatistik 359.
 Roggenstroh 306. 370.
 Rohbaumwolle 420.
 Rohbenzol 25.
 Rohcyan 21.
 Rohglycerin 319.
 Rohkresol 29.
 Rohnährstoffe 305.
 Rohrzucker 290.
 Rohrzuckermelasse 370.
 Rohspiritus *372.
 Rohstärkemilch 221.
 Rohzuckerbewerthung 268.
 Rohzuckerrendement 267.
 Rohzuckerrentabilität 268.
 Rosanilin 163.
 Rosenöl 114. 132.
 Rübenbau 228.
 Rübenzymase 241.
 Rübenfettsubstanzen 281.
 Rübenrohsäfte *283.
 Rübensamen 228. 275.
 Rübenschnitzel 237.
 Rübenschnitzelmaschine 229.
 Rübentrockenschnitte 239.

Rübenuntersuchung 276.
 Rübenwäsche 229.
 Rübenzucker 228.
 Rübenzuckerfabrikproducte 279.
 Rufigallussäurealkyläther 94.
 Russherstellung *219.
 Saccharimeter 278.
 Saccharosebestimmung 278.
 Säurealizaringelb 439.
 Säureazofarbstoffe 196.
 Säureviolett 424.
 Saftfänger 257.
 Saftgewinnung 229.
 Saftreinigung 241.
 Sakarras 356.
 Salicylsäurebenzylester 128.
 Sanatogen 304.
 Sandelholzöl 133.
 Sandfiltration 249.
 Santalolformaldehydverbindung 106.
 Saponin 98.
 Sarcinakrankheit 344.
 Saturationsanlage *242.
 Saturationsapparat *241.
 Saturationspfannen 245.
 Sauerkrautgährung 304.
 Sauerteig 294.
 Schafwolle 387.
 Schaufelmalzwender 325.
 Scheerwolle 423.
 Schlafmittel 106.
 Schlempe 373.
 Schlempekohlen 273.
 Schleudermaschine 263. 336. *404.
 Schleudersortierer 473.
 Schmierfette 488.
 Schnellgerben *526.
 Schnitzelpresse 237.
 Schnitzeltrocknung 237.
 Schutzanstrich 500.
 Schwefelfarbenätzen 469.
 Schwefelfarbstoffe 141. 151.
 Schwefelfarbstoffentwicklung 155.
 Schwefelfarbstofftheorie 155.
 Schwefelindigo 423.
 Schweinefett 488.
 Schweissechtheit 471.
 Seetang. 533.
 Seidebeizen 448.
 Seideechtfärben 463.
 Seide, künstliche 388.
 Seidenfäden *390. *392. *393.
 Seidenfärberei 451.
 Seidenstoffdruckereien 470.
 Seideschönen 471.
 Seifen 498.

Seifenanalysen 499.
 Seifenlösungen 498.
 Seifenstücke 498.
 Seifereinigung 499.
 Sesquiterpenalkohol 123.
 Siedepunkte 80.
 Silberhaloidgelatineemulsion 478.
 Silicatverfahren 250.
 Sirupkochen 257.
 Solaminblau 423.
 Somatose 305.
 Sommergerstestat. 359.
 Sosen 305.
 Spartein 105.
 Speisefette 487.
 Speisefett-Viscosität 488.
 Spindelsicherung 403.
 Spiritus 365.
 Spiritusdestillirapparat 873.
 Spiritusfabrikation 370. 536.
 Spiritusfestmachen 376.
 Spiritusseife 498.
 Spulenfärben 403.
 Stärkeabbauprodukte 224.
 Stärkebestimmung 226.
 Stärkefabrikation 221.
 Stärkegewicht 222.
 Stärkeherstellung 222.
 Stärkehydrolyse 225.
 Stärkekleister 224.
 Stärke, lösliche 223.
 Stärkeschleuder 221.
 Stärkesirup 226.
 Stärkeverzuckerung 225.
 Stärkezuckergewinnung 227.
 Statistikeinfuhr 539.
 Stearingewinnung 497.
 Stearolacton 496.
 Steffen's Brühverfahren 236.
 Steinkohlentheerbasen 25.
 Steinkohlentheerdestillation *22.
 Stellhefe 343.
 Steppenflachs 396.
 Sterilisirapparat 303.
 Sterilisol 319.
 Stoffwasserfestmachen 421.
 Stoffmühle 473.
 Stoffwasserzufluss 473.
 Strähngarnbehandlung 402.
 Strähngarnmercerisiren 405.
 Strangbleiche 537.
 Streichgarnechtfärben 456.
 Strickwolle-Echtschwarz 455.
 Strohaufschliessen 305.
 Strohgeflechtfärben 422.
 Strohmelassefutter 275.
 Strohstoffentwässern 473.

Strontianmelasse 273.
 Strontiansaccharate 271.
 Strontianverfahren 271.
 Strumpfwaaaren 405.
 Sudhausausbeute 389.
 Sudmaischen 262.
 Sulfaminsäuren 84.
 Sulfitcellulose 475.
 Sulfitlauge 533.
 Sulfomethyläthylanilin 51.
 Sulfomethylanthranilsäure 51. 53.
 Sulfomethyltoluidin 51.
 Sulfomethylverbindungen 51.
 Sulfongelb 428.
 Sulfostearinsäure 496.
 Sumach 515.
 Sumachverfälschung 514.
 Sumpfkartoffel 221.

 Talgbleichen 487.
 Talgfettsäuren 497.
 Talgsamenöl 485.
 Tapetenherstellung 476.
 Teigherstellung 293.
 Teigwaaren 295.
 Terpenalkohol 112.
 Terpentinöle 133.
 Terpentinölstat. 544.
 Tetraalkyldiamidobenzhydrol 164.
 Tetraamidoanthrachinon 63.
 Tetrabromanthrachryson 68.
 Tetrabromdiamidoanthrachinon 67.
 Tetrazophenolsulfosäure 48.
 Thauwachsblumenschattiren 423.
 Theerdestillationsanlage 25.
 Theerdestillirapparat *22.
 Theerfarbenstat. 542.
 Theerfarbstoffe 536.
 Theerölemulsion 534.
 Theerölstat. 544.
 Theerosen 132.
 Theobromin 99.
 Theobromincarbonsäure 101.
 Theobromincarbonsäure-Aethylester 100.
 Thiazolgelb 3 G 427.
 Thierkörpermehl *482.
 Thiogenschwarz M conc. 488.
 Thiophenreaction 26.
 Thiopyrimidinderivate 84.
 Thonerde-Barytlack 191.
 Titansäurealkalilactat 7.
 Titansäureerdalkalilactat 7.
 Tokko 356.
 Toluidinöle 26.
 Toluidodioxybromanthrachinon 174.
 Toluidonitrobenzylsulfosäure 37.

- Toluolamidossulfosäure 35.
 Toluolazochlorpyrazolonazopyrazolon 46.
 Toluolazotolylanthranilsäure 196.
 Toluolsulfamid 37.
 Toluyalkoholäthyläther 121.
 Toluylendiaminsulfosäuren 26. 197.
 Toluylendithioharnstoff 146.
 Tolyindigo 135.
 Torffasern 472.
 Traganthon 417.
 Traubenabbeermaschine 318.
 Traubenraspel 318.
 Treibriemen 529.
 Tresterbranntwein 374.
 Triamidobenzolazobenzolsulfosäure 199.
 Trichlorisopropylalkohol 83.
 Trichlormethylcaffeïn 99.
 Triebkraftbestimmung 295.
 Trillo 515.
 Trimethylamin 7.
 Trimethylcyclohexencarbonsäure 116. 118.
 Trimethylcyclohexenoncarbonsäure 114.
 Trimethyloxycyclohexancarbonsäure 116.
 Triphenylmethanfarbstoffe 159. 163.
 Trisazofarbstoffe 192.
 Trockenkartoffeln 865.
 Trockenpräparate 302.
 Trockenscheidung 250.
 Trockenvorrichtung 408.
 Tropon 305.
 Türkischrothfärberei 458.
 Türkischrothöl 451.
 Turnbull's Blau 21.

 Ultramarinstat. 541.

 Vacuumkochapparat *256.
 Vacuumkocher *251. *252.
 Vacuumverkocher *255.
 Valonea 515.
 Valoneaverfälschung 514.
 Vanillin 128.
 Veilchenblüthen 132.
 Veilchengeruch 128.
 Verdampfapparate *250. *253. 257.
 Verdampfung 257.
 Vergährungsgrad 349.
 Verkocher *254.
 Veronal 106.
 Verseifung 498.
 Verzuckerungstemperatur 225.
 Vigoureuxdruck 416.

 Viscose 390. 471.
 Viscoselösungen 394.
 Vollmundigkeit 349.
 Vulcanisation 507.

 Wachsorten 536.
 Wäschereibetrieb *408.
 Walzendruckmaschine 407.
 Walzvorrichtung 407.
 Waschwirkung 498.
 Wasserbakterien 344.
 Wassergerbmittel 516.
 Wasserstoffsuperoxydbleiche 442
 Weidenbast 397.
 Wein 318.
 Weinbehandlung 319.
 Weinbeurtheilung 318.
 Weinfermente 316.
 Wein-Formaldehyd 319.
 Weinhefen 316.
 Weinkrankheiten 318.
 Wein-Lecithin 320.
 Weinsäureabnahme 318.
 Weinschönen 319.
 Wein-Schwefligsäure 320.
 Weinstatistik 320.
 Weissbierbrauerei 363.
 Weizenstatistik 359.
 Werderol 304.
 Williamson's Violett 21.
 Wollblauerei 452.
 Woll-Echtblau 432.
 Wollechtsfärberei 462.
 Wolleentfetten *385.
 Wollefärben 409.
 Wollereinblau 453.
 Wollereinigen 386.
 Wollewaschen 386.
 Wollfettöle 488.
 Wollseidefärben 462.
 Würfel-Gambier 515.
 Würzegewinnung 336.
 Würzen 331.
 Würzezusammensetzung 340.
 Wurzelkautschuk 504.

 Xanthincarbonsäuren 100.
 Xanthinderivate 99.
 Xanthinverbindungen 314.
 Xylylindigo 136.

 Ylang-Ylangöl 118. 125.

 Zellformen 316.
 Zellstoffherstellung 472.

Zeugdruck-Hydrosulfit 468.
Zinkhydrosulfit 469.
Zink-Kalk-Küpe 452.
Zinkoxydreserven 469.
Zuckeranalyse 278.
Zuckerbestimmung 278.
Zuckerfabrikabwasser 275.
Zuckerfüllmasse 262. 263.
Zuckergewinnung 261. 282.
Zuckerlagerung 265.
Zuckerlösung-Siedepunkt 258.
Zuckernachweis 281.
Zuckerproducte 269.
Zuckerraffination 269.

Zuckerreinigen 250.
Zuckerrohr 292.
Zuckerrohrbau 290.
Zuckerrübe 228.
Zuckerrübenkrankheit 229.
Zuckersäftebehandlung 247.
Zuckersäftereinigung 249.
Zuckersäfteschaum 263.
Zuckerschleuder 263.
Zucker-Schwefligsäure 250.
Zuckerwärmeverluste 261.
Zuckerzerstörung 259.
Zuckerzinn 280.
Zwetschenbranntweine 374.

Verzeichniss der Deutschen Reichspatente.

D. R. P.	Seite	D. R. P.	Seite	D. R. P.	Seite
134 968	405	146 432	511	147 728	229
135 127	407	146 490	257	147 729	141
135 129	405	146 538	511	147 730	401
137 097	401	146 545	229	147 731	376
137 330	224	146 689	407	147 754	399
138 575	402	146 746	293	147 782	111
139 442	388	146 749	406	147 797	506
139 635	118	146 795	482	147 799	408
139 899	388	146 798	274	147 821	409
140 347	389	146 840	343	147 839	122
141 411	422	146 843	400	147 844	370
141 595	385	146 845	387	147 852	65
141 723	6	146 902	371	147 863	498
142 167	401	146 934	478	147 872	170
142 859	118	146 956	396	147 876	478
143 249	402	146 968	295	147 916	253
143 368	274	147 029	421	147 917	335
143 384	407	147 050	301	147 925	479
143 567	385	147 080	408	147 943	48
144 002	128	147 128	229	147 945	165
144 033	407	147 164	388	147 967	335
144 192	255	147 165	110	147 968	300
144 194	406	147 184	302	147 969	300
144 485	387	147 225	251	147 990	143
144 760	98	147 381	473	147 999	28
144 835	307	147 443	229	148 011	198
145 106	512	147 470	111	148 024	154
145 582	404	147 484	473	148 029	263
145 585	403	147 529	326	148 031	164
145 602	137	147 576	231	148 038	393
145 622	480	147 588	473	148 045	11
145 633	534	147 597	403	148 046	12
145 916	533	147 627	266	148 054	7
145 989	399	147 628	403	148 062	497
146 044	229	147 633	47	148 069	8
146 052	386	147 640	534	148 079	69
146 122	397	147 653	303	148 080	114
146 200	407	147 669	263	148 084	229
146 276	478	147 673	237	148 085	43
146 359	326	147 675	256	148 096	297
146 410	476	147 677	408	148 109	66

R. P.	Seite	D. R. P.	Seite	D. R. P.	Seite
8 110	75	148 875	60	149 748	29
8 113	42	148 881	179	149 749	30
8 114	133	148 882	179	149 751	400
8 155	402	148 889	390	149 764	511
8 166	500	148 906	302	149 780	178
8 168	500	148 932	478	149 781	61
8 175	237	148 943	58	149 791	130
8 179	44	148 944	106	149 793	498
8 181	529	148 964	415	149 799	478
8 198	179	148 971	232	149 801	68
8 206	117	148 974	336	149 822	483
8 207	114	148 977	39	149 824	525
8 208	83	149 019	241	149 825	385
8 212	194	149 020	221	149 840	473
8 213	193	149 022	79	149 842	473
8 214	502	149 025	403	149 843	474
8 258	219	149 053	229	149 893	5
8 280	144	149 106	187	149 899	137
8 281	533	149 123	477	149 914	402
8 306	168	149 139	402	149 928	475
8 327	262	149 140	405	149 936	351
8 341	152	149 148	513	149 940	138
8 342	153	149 211	477	149 941	138
8 353	229	149 269	401	149 958	335
8 354	261	149 273	110	149 983	139
8 388	263	149 285	529	149 989	139
8 410	301	149 286	418	149 995	478
8 419	296	149 322	159	150 018	407
8 421	293	149 335	498	150 044	423
8 422	293	149 341	336	150 067	351
8 488	475	149 342	357	150 070	87
8 500	407	149 343	318	150 084	335
8 505	207	149 345	87	150 085	350
8 506	217	149 346	53	150 086	351
8 519	335	149 380	267	150 087	409
8 542	199	149 409	161	150 088	16
8 615	156	149 410	162	150 115	336
8 664	478	149 460	134	150 124	200
8 668	263	149 461	533	150 125	213
8 669	94	149 485	473	150 170	119
8 703	28	149 538	373	150 201	108
8 748	263	149 550	533	150 229	22
8 749	31	149 577	7	150 264	481
8 754	529	149 587	229	150 296	506
8 759	307	149 588	222	150 313	39
8 760	55	149 593	233	150 322	61
8 767	171	149 594	14	150 323	49
8 792	176	149 603	123	150 353	473
8 794	500	149 613	483	150 364	257
8 795	500	149 627	478	150 366	36
8 796	528	149 634	406	150 373	181
8 797	525	149 637	142	150 434	108
8 841	404	149 638	136	150 440	159
8 843	371	149 675	398	150 465	420
8 844	337	149 687	13	150 469	196
8 874	79	149 731	107	150 482	483

D. R. P.	Seite	D. R. P.	Seite	D. R. P.	Seite
150 485	108	151 255	326	152 179	534
150 488	512	151 271	336	152 223	408
150 489	506	151 272	336	152 236	514
150 495	112	151 279	184	152 269	263
150 501	124	151 285	472	152 292	324
150 646	144	151 287	473	152 305	214
150 551	19	151 295	325	152 334	214
150 553	147	151 332	203	152 337	404
150 621	524	151 384	169	152 354	472
150 629	262	151 385	473	152 365	325
150 698	472	151 411	404	152 366	325
150 763	110	151 422	296	152 367	365
150 765	217	151 429	386	152 368	403
150 771	126	151 435	54	152 380	302
150 797	419	151 448	500	152 393	474
150 798	496	151 511	173	152 406	163
150 799	89	151 512	171	152 431	322
150 800	43	151 513	172	152 432	417
150 805	111	151 538	45	152 450	302
150 825	418	151 545	83	152 471	421
150 827	125	151 553	482	152 483	201
150 834	153	151 561	302	152 484	196
150 866	475	151 594	376	152 548	134
150 881	501	151 597	10	152 552	215
150 882	500	151 616	398	152 553	395
150 903	324	151 644	16	152 573	372
150 904	372	151 690	228	152 574	350
150 905	372	151 724	94	152 591	233
150 914	189	151 725	88	152 595	148
150 915	142	151 752	478	152 600	336
150 933	263	151 768	148	152 626	325
150 949	82	151 771	401	152 652	29
150 981	128	151 864	6	152 661	191
150 982	42	151 866	140	152 662	158
151 007	229	151 878	405	152 670	274
151 017	208	151 879	408	152 679	201
151 018	166	151 918	512	152 682	376
151 019	500	151 971	478	152 683	135
151 020	534	151 973	478	152 689	145
151 036	105	151 983	503	152 709	307
151 042	184	152 006	534	152 717	142
151 046	110	152 012	54	152 736	337
151 123	357	152 013	172	152 737	318
151 130	15	152 014	416	152 743	390
151 133	99	152 016	417	152 775	408
151 134	34	152 019	76	152 837	400
151 144	336	152 027	150	152 862	213
151 188	81	152 063	59	152 879	197
151 189	105	152 111	512	152 904	275
151 190	101	152 136	337	152 907	410
151 204	192		366	152 919	418
151 205	211		529	152 926	187
151 206	157		111	152 953	213
151 229	403		275	152 954	524
151 238	385		103	153 032	403
151 254	262		74	153 034	422